

Polyester 膜의 透過特性

金 啓 用 · 李 奎 玆

漢陽大學校 工科大学 工業化學科

(1980년 1월 8일 접수)

The Permeation Characteristics of Polyester Membrane

Kim, Kea Yong and Lee, Kyu Hyen

*Dept. of Industrial Chemistry, College of Engineering, Hanyang University,
Seoul 133, Korea*

(Received January 8, 1980)

요약 : Polyethylene terephthalate 膜과 polyethylene terephthalate-poly(diethylene glycol) terephthalate 混成膜의 透過性を 製膜條件과 透過條件을 變化시켜 檢討하였다. 熱處理에 의한 膜의 構造變化는 赤外線 分光光度計를 사용하여 檢討하였다.

Cast 液中の 重合體 濃度は 15%로 일정하게 하고 polyethylene terephthalate 와 poly(diethylene glycol) terephthalate 의 混成比를 變化시켜 製膜하였다. Cast 溶媒는 TCE-phenol (40:60 wt%) 混合溶媒를 사용하였다.

實驗結果, P(DEG)T 의 含量 및 溶媒蒸發溫度가 증가할수록 溶媒의 透過速度는 증가하지만 溶媒의 排除率은 감소하였다. 또 操作壓力이 높을수록 溶媒의 透過速度는 증가하지만 一定時間 경과 후에는 壓密化에 의해 감소하였다.

熱處理에 의해 結晶化度가 증가할수록 溶媒의 透過速度는 감소하며 溶質의 排除率은 증가하였다. 이같은 사실에서 PET 와 P(DEG)T 로 製膜한 混成膜에서 P(DEG)T 의 含量은 30% 溶媒蒸發溫度는 100°C, 操作壓力은 700psi 인 때가 가장 좋은 溶質分離效果를 가져왔다.

Abstract : Permeation characteristics of the membranes of poly(ethylene) terephthalate (PET) and of the blends of PET with poly (diethylene glycol) terephthalate P(DEG)T were investigated under different permeation conditions. The membranes were prepared by different methods and their effects were also investigated.

The changes in membrane structure due to different heat treatment procedures were studied by infrared spectroscopy.

The concentration of casting solution was adjusted to 15%. A mixture of 40wt% tetrachloroethane (TEC) and 60wt% phenol was used as a solvent.

The experimental results can be summarized as follows:

- 1) As the content of P(DEG)T in the blends and the evaporation temperature of solvent increased, the permeation rate increased, but rejection efficiency reased.
- 2) As the heat treatment temperature increased, the crystallization degree increased, consequently, the permeation rate decreased.
- 3) The membranes showed the best characteristics when prepared with PET-P(DEG)T (70 : 30) blending ratio, solvent evaporation temperature 100°C and operating pressure 700psi.

I. 序 論

Reid¹에 의해 海水淡水化의 일환으로 提案된 膜分離技術은 分離過程에서 相變化 및 化學的變化를 일으키지 않으며 加熱操作이 필요하지 않기 때문에 熱에 不安定한 物質의 分離가 가능하다. 또 膜材質의 선택에 따라 混合物質의 選擇의 分離가 가능하다는 특징때문에 많은 研究가 행하여지고 있다.

膜의 應用分野도 다양하여 海水淡水化나 廢水處理와 같은 環境工學分野, 食品工學 및 醱酵工學에서의 分離와 濃縮, 人工腎臟, 人工肺 등의 醫療分野, 醫藥의 마이크로캡슐화 등에 많이 응용되고 있다.

그 중 cellulose acetate^{2~3}나 그 유도체막⁴, 芳香族 polyamide膜⁵, polyolefin膜, polyvinyl alcohol膜⁷, polystyrene膜⁸ 등은 실제로 工業에 應用되고 있으며 또 그에 관한 研究도 활발히 진행되고 있다.

그러나 cellulose acetate나 그 誘導體膜은 加水分解가 쉽게 일어나고 使用溫度範圍가 4-8로 제한되어 있으며 耐熱性 및 微生物에 대단히 약하다. 또 芳香族 polyamide膜은 耐熱性이 적은 결점을 가지고 있다.

따라서 최근에는 광범위하고 特殊한 環境에서의 사용이 가능하며, 透過速度도 크고 高度의 選擇透過性을 가진 膜의 開發과 膜形態의 多樣化가 요구되고 있다.

이미 발표된 cellulose acetate-poly(bromophenylene oxide phosphonate)膜⁹, PTFE-styrene의 graft膜¹⁰, PBIL膜¹¹, cellulose diacetate와 triacetate를 混성한 膜¹² 등은 膜材料의 hydrophilic-hydrophobic balance를 조절하여 透過性을 개선시키거나 相溶性인 高分子物質을 混成하여 膜의 耐久性 및 機械的性質을 향상시킨 것들이다.

그러나 機械的性質 및 化學的性質이 우수한 PET를 사용한 膜의 研究는 거의 발표되어 있지 않다.

PET film을 통한 CO₂가스의 透過¹³, hemodialysis用 PEG-PET를 블록중합한 膜¹⁴ 및 PET

film을 supporter로 하여 그 表面에 다른 物質을 處理한 膜 등이 발표되어 있으나 PET膜을 이용한 液體透過에 관한 研究結果는 발표되어 있지 않다.

本 研究에서는 PET의 製膜條件과 透過條件에 따른 膜의 透過特性을 檢討하고 아울러 PET와 相溶性이 있는 P(DEG)T를 合成하여 PET와 混성한 膜의 製膜條件과 透過特性도 檢討하였다.

또 膜의 透過메카니즘도 檢討하였으며 膜의 콘포메이션은 赤外線分光光度計로 檢討하였다.

II. 實 驗

II-1. 試料 및 精製

디메틸테레프탈레이트(以下 DMT로 약칭함)는 株式會社 선경에서 제공받은 fiber用 grade를 에탄올로 再結晶하여 赤外線燈 照射下에서 1日間 減壓乾燥後 사용하였다.

디에틸렌글리콜(以下 DEG로 약칭함)은 日本和光純藥工業株式會社 製品(特級試藥)을 減壓蒸溜하여 사용하였다.

Pb(CH₃COO)₂·3H₂O 및 Sb₂O₃는 日本 Kishita化學工業株式會社 製品을 그대로 사용하였다.

테트라클로로에탄(以下 TCE로 약칭함)은 日本 關東化學工業株式會社 製品(一級試藥)을 진한 黃酸으로 80~90°C에서 10分間 격렬하게 흔들어 씻은 후 물로 세척하고 水蒸氣蒸溜를 한 다음 무수탄산칼슘으로 乾燥하고 減壓下에서 蒸溜하여 사용하였다.

페놀은 日本 泰光純藥工業株式會社 製品(一級試藥)을 그대로 사용하였다.

폴리에틸렌글리콜(以下 PEG로 약칭함) 400, 1540, 2,000, 20,000은 日本 和光純藥工業株式會社 製品(平均分子量 400, 1540, 2,000, 20,000)을 그대로 사용하였다.

II-2. 重合體의 合成

Polyethylene terephthalate(以下 PET로 약칭함)는 株式會社 코오롱에서 제공받은 fiber grade PET를 그대로 사용하였다.

PET를 TCE-phenol(1:1wt%)의 混合溶媒에 녹여 20°C에서 측정한 極限粘度는 0.68이었다.

$[\eta] = 7.55 \times 10^{-4} M n^{0.685^{16}}$ 로 계산한 평균분자량은 약 20,000이었다.

Poly(diethylene glycol) terephthalate(이하 P(DEG)T로 약칭함)는 Whinfield 방법¹⁷으로 합성하였다.

즉 가지가 달린 중합반응관(직경 4cm, 길이 13cm)에 DMT 15.5g(1 mole), DEG 17.6g(2 mole), $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ 0.0009g 및 Sb_2O_3 0.0009g을 각각 넣고 서서히加熱하여 140~150°C에서 혼합물을 완전히 融解시킨 후 N_2 가스를 注入하면서 180°C까지 溫度를 상승시킨다. 이 溫度를 유지하면서 1時間 30分 反應시켜 流出되는 메탄올을 除去한 후 未反應의 DEG과 메탄올을 완전하게 除去하기 위하여 200~210°C에서 30分間 加熱하였다.

溫度를 다시 280°C까지 상승시킨 후 10~15分間에 걸쳐 壓力을 0.005mmHg까지 減壓하였다. 이 反應條件下에서 3時間 反應시킨 후 重合體를 N_2 가스 氣流下에서 급냉하면 연한 갈색의 粘彈性物質이 얻어진다.

이 重合體를 아세트산에틸로 정제하고 필름상으로 만들어 測定한 IR spectrum은 Fig. 1과 같다.

測定에 사용한 infrared spectro phtometer는 Beckmann model IR-18이다.

Fig. 1에서 2955, 2880cm⁻¹의 스펙트럼은 지방족 CH_2 基의 band, 1725cm⁻¹에서의 스펙트럼은 C=O 基의 band, 1120, 1104 cm⁻¹에서 C—O—C의 band, 1610, 1413, 1018cm⁻¹에서 벤젠

핵의 C=C band를 확인함으로써 合成된 重合體는 P(DEG)T임을 확인하였다.

또 PET의 非結晶部分 吸收 band¹⁸는 2958, 2889cm⁻¹에서 나타난다. 이는 本 研究에서 合成한 P(DEG)T의 2955, 2880cm⁻¹의 吸收 band와 거의 일치하기 때문에 合成한 P(DEG)T는 室溫에서 거의 非結晶質¹⁹임을 알 수 있다.

TCE-phenol(40 : 60wt%)의 混合溶媒에 녹여 25°C에서 測定한 相對粘度는 0.56이다.

II-3. 製 膜

製膜은 PET와 合成한 P(DEG)T를 TCE-phenol(40 : 60wt%) 混合溶媒에 각각 wt%로 溶解하여 混合한 溶液을 cast原液으로 사용하여 製膜하였다.

Cast液과 流延條件을 각각 22°C와 60%로 均一하게 하고, 예리한 doctor knife를 사용하여 유리판 위에 cast液을 10초동안에 流延하였다.

流延狀態를 均一하게 하기 위하여 室溫에서 10分間 방치한 후 소정의 溫度로 조절한 오븐 내에서 일정 시간 동안에 溶媒를 蒸發시켰다.

溶媒蒸發時間의 測定은 소정의 온도에서 일정 시간 동안 蒸發시킨 후 유리판을 -20°C의 메탄올에 浸漬시켜 膜의 狀態變化로 測定하였다. 즉 溶媒가 殘存해 있으면 膜의 狀態는 不透明해지며 非對稱膜이 된다.

溶媒蒸發이 끝난 유리판을 물(20~25°C)에 浸漬하여 膜을 유리판에서 分離시킨 후 分離된 膜을 減壓下에서 1日間 乾燥後 사용하였다.

II-4. 透過實驗

透過實驗은 前報²⁰와 같은 batch式 透過裝置를 사용하였다.

膜은 實驗을 행하기 전에 여과지사이에서 충분히 乾燥시킨 후 메탄올에 여러차례 담구어 膜위의 물을 완전히 除去하고 透過原液에 浸漬한 다음 여과지로 닦은 후 사용하였다.

裝置內에는 magnetic bar를 回轉시켜 透過에 따른 濃度不均一化를 방지하였다.

加壓은 加壓밸브로 調整한 窒素가스를 사용하였다.

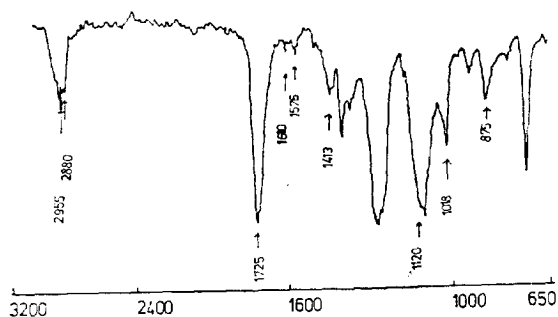


Figure 1. Infrared spectrum of poly(diethylene glycol) terephthalate using for film preparation.

透過速度(mole/cm² · sec)는 膜을 透過한 透過液을 평량하여 다음 식으로 계산하였다.

$$\text{透過速度(permeation rate)} = \frac{m}{a \times t}$$

여기에서 a , m , 및 t 는 각각 有效膜面積(cm²), 透過液의 mole 수 및 操作時間(sec)이다.

II-5. 水溶性溶質의 分離實驗

水溶性溶質로는 分子量이 各各 다른 NaCl, PEG 400, 1540, 2,000, 20,000을 사용하여 各各을 물에 녹여 原液의 濃度を 1%로 일정하게 만들어 사용하였다.

溶質의 分離實驗裝置는 純水 透過實驗用 透過裝置와 같은 것을 사용하였으며 透過速度가 定常狀態에 도달한 후의 透過液을 채취하여 濃度を 測定하였다. 濃度は 미리 測定한 檢正曲線을 이용하여 供給原液 및 透過原液의 屈折率의 比로부터 測定하였다.

屈折率의 測定은 日本의 Erma 光學株式會社の 精密 Abbe's refractometer 를 사용하였다.

溶質排除率(R)은 다음 식을 사용하여 計算하였다.

$$R = \frac{C_s - C_s'}{C_s} \times 100(\%)$$

여기에서 C_s 및 C_s' 는 各各 供給原液과 透過液의 濃度이다.

供給原液의 濃度は 分離實驗中 變化하지 않았다.

III. 結果 및 考察

III-1. 製膜條件

III-1-1. 透過速度에 미치는 PET-P(DEG)T의 渾成比의 영향

Cast 液中の 중합체 濃度を 15wt%로 고정하고 PET와 P(DEG)T의 渾成比를 變化시켜 製膜한 分離膜이 透過速度에 미치는 影響을 實驗한 結果는 Fig. 2와 같다. 이때의 透過壓力은 500 psi이다.

製膜할 때의 溶媒蒸發溫度는 100°C이며 供給原液은 PEG 1540 1% 水溶液을 사용하였다.

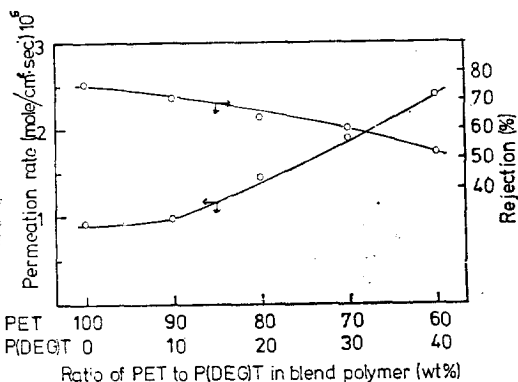


Figure 2. Effect of the ratio of PET to P(DEG)T in the blend polymer on permeation rate. Solvent evaporation temperature: 100°C. Operating condition: 22°C, 500 psi. Feed: PEG 1540 1% aqueous solution. Membrane thickness: 15μm.

Fig. 2에서 P(DEG)T의 含量이 증가할수록 透過速度는 증가하지만 排除率은 감소함을 알 수 있다.

P(DEG)T를 10% 含有한 膜의 透過速度는 PET膜과 큰 차이가 없지만 含有量이 20% 以上에서는 현저하게 차이가 난다.

高分子膜의 透過性을 檢討할 경우에는 膜과 原液中的 溶媒 및 溶質의 化學的性質과 物理的性質을 고려하여야 한다.

이에 관계되는 因子로는 膜材料인 高分子物質의 分子構造, 膜의 微細構造 및 膜과 原液中的 溶媒, 溶質과의 相互作用 등이 있다.

膜의 미세구조는 대단히 정밀한 形態學的 檢討가 필요하기 때문에 以後의 研究課題로 하기로 한다.

膜과 原液인 물과의 相互作用의 중요한 因子는 兩者間의 水素結合²¹이라 생각된다.

그런데 PET 結晶領域中에서는 分子鎖가 가장 치밀한 구조로 배열되어 있으므로 물分子나 溶質分子는 分子鎖中에 들어가기 어렵다. 따라서 물분자나 溶質分子는 非結晶領域을 통하여 透過될 것으로 예상된다.

本 研究에서 사용한 PET는 結晶性이 큰 高

分子物質이며 P(DEG)T는 非結晶性인 材料이다.

物質의 膜透過는 膜內的 pore를 통하여서도 일어나지만 非結晶領域을 통한 확산에 의해서도 일어난다.

따라서 P(DEG)T의 含量이 증가할수록 非結晶領域이 증가하기 때문에 溶媒의 透過速度는 증가하게 된다. 또한 非結晶質인 P(DEG)T의 分子鎖中에 있는 에테르기는 水分子와 水素結合을 形成하여 透過速度를 증가시킬 것이라 생각된다.

한편 溶質의 排除率은 結晶性이 큰 PET 膜에서는 75% 정도이지만 混成膜에서는 P(DEG)T의 含量이 증가할수록 감소하는 경향을 나타내고 있다.

III-1-2. 透過速度에 미치는 溶媒蒸發溫도의 영향

透過速度에 미치는 溶媒蒸發溫도의 영향을 檢討하기 위하여 PEG 1540 1% 수용액을 사용하여 500psi에서 透過實驗을 한 結果는 Fig. 3과 같다.

溶媒의 蒸發은 80°C에서는 50分間, 100°C에서는 30分間 그리고 120°C에서는 10分間씩 하였다.

Cast 溶媒로 사용한 TCE와 phenol은 b. p가 各各 145°C, 180°C인 비교적 高沸粘溶媒이다.

따라서 製膜時에 室溫에서 10分間 방치한 경우의 溶媒蒸發量은 거의 무시할 수 있다.

Cast 溶液中에서 PET나 P(DEG)T는 分子狀態로 均一하게 分散되어 있지만 溶媒가 蒸發함에 따라 이들은 서로 結合하여 coacervation現象²²에 의해 coacervated droplet과 matrix solution(母液)으로 相分離를 일으킨다.

溶媒의 蒸發量이 증가함에 따라 coacervated droplet는 인접한 다른 coacervated droplet와 서로 接觸하여 多面體構造를 形成하게 된다. 蒸發溫度가 上昇하여 溶媒의 蒸發時間이 짧아지면 coacervated droplet의 接觸이 빨리 進行되어 形成된 重合體의 多面體構造는 더욱 明確하게 된다.

또 PET와 P(DEG)T의 物性的 차이에 의해

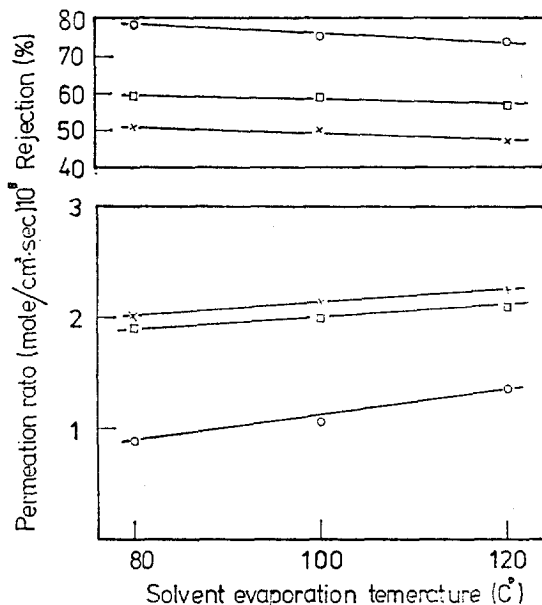


Figure 3. Effect of the solvent evaporation temperature on permeation rate.

Blend ratio(wt%): ○ PET/P(DEG)T 100/0

□ PET/P(DEG)T 70/30

× PET/P(DEG)T 60/40

Operating condition: 22°C, 500psi.

Feed: PEG 1540 1% aqueous solution

Membrane thickness: 15μm

形成된 重合體의 多面體構造도 서로 다를 것으로 예상된다. 따라서 pore의 크기나 分布도 달라질 것이다.

Fig. 3에서는 溶媒의 蒸發溫度가 높을수록 蒸發時間이 짧아져서 形成된 溶質의 透過가 용이하게 될 것이며 따라서 溶媒의 透過速度는 증가하지만 溶質의 排除率은 감소되리라고 생각된다.

II-1-3. 透過速度에 미치는 溶媒蒸發時間의 영향

PET 膜을 사용하여 100°C에서 溶媒를 各各 10分, 20分, 30分, 60分間 蒸發시킨 후 -20°C의 메탄올에 浸漬시켜 製膜한 膜을 500psi의 加壓下에서 溶質分離實驗을 한 結果는 Fig. 4와 같다.

溶媒蒸發에 따라 coacervated droplet가 多面

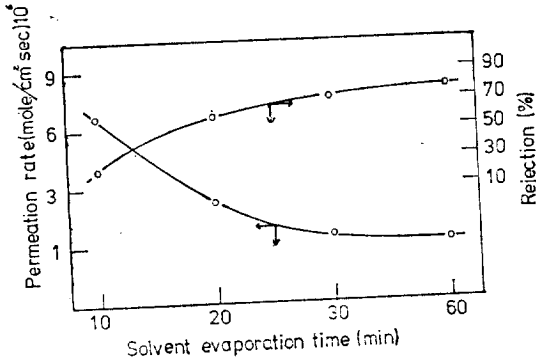


Figure 4. Effect of the solvent evaporation time on permeation rate.

Blend Ratio (wt%): PET/P(DEG)T 100/0
 Solvent evaporation temperature: 100°C.
 Methanol treatment condition: -20°C, 1hr.
 Operating condition: 22°C, 500 psi.
 Feed: PEG 1540 1% aqueous solution.

體構造를 形成할 때 이를 非溶媒인 메탄올에 浸漬하면 겔중에 殘存해 있는 溶媒가 脫離하게 된다. 이 殘存溶媒의 脫離時間은 대단히 짧다.

溶媒蒸發 10分 後에 유리판을 오븐에서 꺼내어 -20°C 메탄올에 浸漬하면 膜의 狀態는 不透明하고 非對稱膜 즉 表面層과 스폰지形態의 層을 形成하게 된다.

溶媒의 蒸發時間이 길어질수록 殘存溶媒의 量이 감소하기 때문에 膜은 透明하고 두께도 얇아진다.

또 溶媒蒸發이 완전히 進行된 30分 後나 60分 後의 膜의 特性은 거의 비슷하다.

實驗結果에서 溶媒蒸發時間이 짧을수록 透過速度는 증가하지만 排除率은 감소한다.

II-1-4. 熱處理에 의한 透過特性의 變化

PET 膜을 製膜할 때 熱處理溫度에 대한 PET 膜의 結晶形成이 透過特性에 미치는 影響을 고찰하였다.

PET의 T_g 溫度 이하인 60°C에서 溶媒를 蒸發시킨 PET 膜을 실리콘오일中에서 120°C, 140°C, 160°C에서 各 2時間 熱處理를 한 膜

의 溶媒의 透過速度는 Fig. 5과 같다.

熱處理한 膜은 n-hexane으로 세척한 후 사용하였다.

PET의 熱處理에 의한 構造變化나 結晶化現象에 대한 研究結果^{23~24}는 많이 발표되어 있다.

PET는 高融點의 高分子物質이기 때문에 熱處理에 의한 結晶化는 2단계로 이루어진다. 즉 100°C~180°C 이하의 低溫結晶化와 180°C以下에서 실시하는 高溫結晶化로 구별된다.

本 研究에서 실시한 低溫結晶化는 熱處理 초기에는 급격하게 結晶化가 증가하지만 40~50%의 結晶이 形成되면 더 이상의 結晶化는 進行되지 않는다.

이때 形成된 結晶은 chain folded fringed micell structure²⁵라고 보고 되어 있다.

또 熱處理에 의한 PET의 結晶化現象을 檢討하기 위하여 950~1000cm⁻¹範圍의 赤外線 스펙트럼을 조사하였다.

Fig. 6은 熱處理에 의한 赤外線 스펙트럼이다.

Koenig²⁶는 PET의 低溫結晶化에서 形成된 regular fold型의 結晶은 988cm⁻¹에서 C-O stretching band가 나타난다고 발표하였다.

Fig. 8에서도 988cm⁻¹에서 吸收 band가 檢出되기 때문에 形成된 結晶은 regular fold型 結晶이라 생각된다.

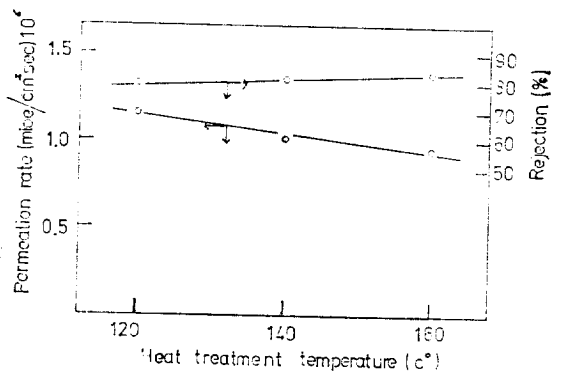


Figure 5. Effect of heat treatment temperature on permeation rate.

Blend ratio(wt%): PET/P(CEG)T 100/0.
 Operating condition: 22°C, 500 psi.
 Feed: PEG 1540 1% aqueous solution.
 Membrane thickness: 15μm.

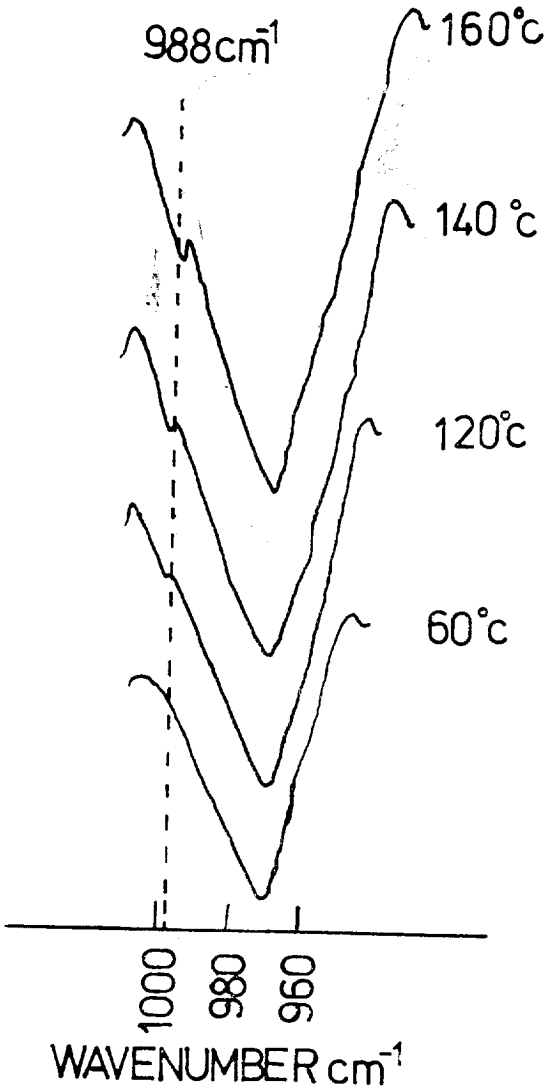


Figure 6. IR Spectra of PET annealed at various temperature for 2hr.

熱處理溫度가 높아질수록 band의 폭은 커진다. 또 熱處理에 의한 PET 分子의 콘포메이션變化를 고찰하기 위하여 에틸렌글리콜 殘基의 trans와 gauche 이성질체의 관계를 고찰한 赤外線 스펙트럼^{27~28}은 Fig. 7 과 같다.

結晶化進行에 따른 band의 變化는 에틸렌글리콜 殘基의 内部回轉에 의한 것²⁹이다.

즉 PET의 $-OCH_2CH_2O-$ 가 trans 狀態에서는 CH_2 -rocking band가 $848cm^{-1}$ 에서 C-O

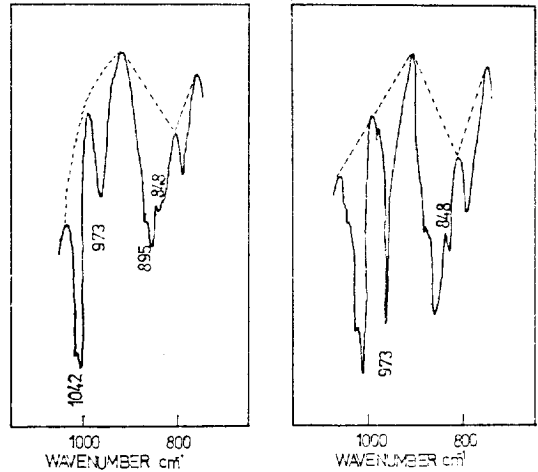


Figure 7. Infrared spectra of amorphous PET (left) and PET annealed at $160^{\circ}C$ for 2hr(right),

stretching band가 $973cm^{-1}$ 에서 각각 나타나며 gauche 狀態에서는 각각 $895cm^{-1}$, $1042cm^{-1}$ 에서 band가 나타난다.

Fig. 7에서 熱處理에 의해 結晶化가 진행되면 trans 狀態의 band 強度는 증가하지만 gauche 狀態의 band는 감소한다. 이것은 熱處理로 에틸렌글리콜 殘基가 gauche 狀態에서 trans 狀態로 轉移함을 말하는 것이다.

이같은 膜材料의 狀態變化가 透過特性에 미치는 영향은 結晶化가 進行됨에 따라 物質의 透過가 일어나는 非結晶領域이 감소하기 때문에 溶媒의 透過速度는 감소하지만 溶質의 排除率은 증가하게 된다.

즉 $60^{\circ}C$ 에서 溶媒를 蒸發시킨 PET 膜의 透過速度는 500psi에서 $1.42mole/cm^2 \cdot sec$ 이며 溶質 排除率은 70%이었으나 熱處理溫度가 $120^{\circ}C$, $140^{\circ}C$, $160^{\circ}C$ 로 증가함에 따라 溶媒의 透過速度는 1.23, 0.97, $0.85mole/cm^2 \cdot sec$ 로 감소하는 반면 溶質의 排除率은 각각 80, 82, 83%로 증가하였다.

III-2. 透過條件

III-2-1. 操作壓力에 따른 透過速度의 變化

溶質의 透過速度和 溶質透過率에 미치는 操作壓力의 영향을 500, 700, 900psi에서 1時間 후

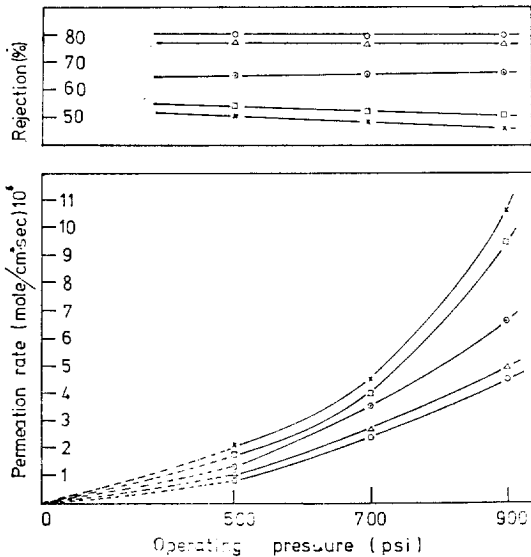


Figure 8. Effect of operating pressure on permeation rate.

Blend ratio (wt%):

- PET/P(DEG)T 100/0
- △ PET/P(DEG)T 90/10
- ⊙ PET/P(DEG)T 80/20
- PET/P(DEG)T 70/30
- × PET/P(DEG)T 60/40

Solvent evaporation temperature: 100°C

Operating conditions: 22°C

Feed PEG 1540 1% aqueous solution

Membrane thickness: 15μm

에測定한結果는 Fig. 8과 같다.

壓力 및 混成膜中 P(DEG)T의 含量이 增加할수록 溶媒의 透過速度는 增加하지만 溶質의 排除率은 크게 影響을 받지 않는다.

PEP 膜은 壓力의 增加에 따라 一定한 比率로 透過速度가 增加하지만 溶質의 排除率은 거의 一定하였다. 그러나 混成膜中 P(DEG)T의 含量이 增加함에 따라 壓力에 따른 透過速度는 700 psi 以上에서 급격하게 增加하며 溶質의 排除率은 서서히 減少하였다. 특히 P(DEG)T가 40%인 膜에서 이 現象은 현저하게 나타난다.

그러나 操作壓力이 增加할수록 透過時間에 따른 溶媒透過量은 약간씩 減少하였다. 이것은 非結晶領域이 壓力이 높아짐에 따라 物理的인 變

形을 일으키기 때문이다. 이는 混成膜中의 P(DEG)T 含量이 40%인 膜과 900psi 壓力下에서 현저하게 나타난다.

따라서 폴리에스테르膜의 透過實驗은 700psi로 하는 것이 좋을 것으로 생각된다.

III-2-2. 透過時間에 따른 透過速度의 變化

混成膜에서 P(DEG)T의 含量이 各各 0, 30 및 40%인 膜을 사용하여 測定한 透過時間에 따른 透過速度의 變化는 Fig. 9와 같다.

PET 膜의 경우에는 透過初期에는 溶媒의 透過速度가 감소하지만 一定時間이 경과한 후부터는 正常透過速度를 유지하였으며 溶質의 排除率變化도 거의 없다.

P(DEG)T 含量이 30%인 膜은 透過後 250분까지는 서서히 透過速度가 감소하지만 그 이후부터는 거의 일정하게 된다. 그러나 P(DEG)T 含量이 40%인 膜은 透過時間에 따라 계속적으로

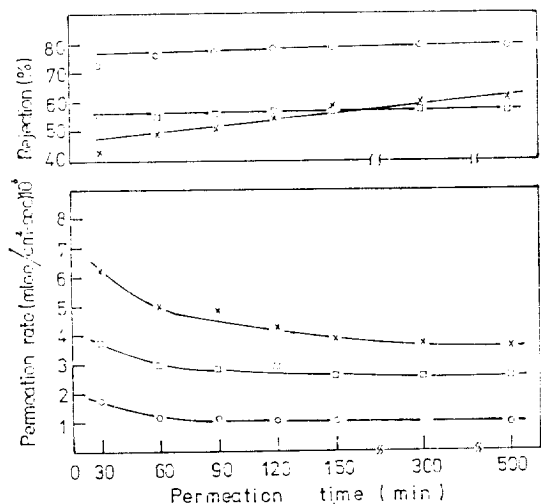


Figure 9. Effect of permeation time on permeation rate.

Blend ratio (wt%): ○ PET/P(DEG)T 100/0

□ PET/P(DEG)T 70/30

× PET/P(DEG)T 60/40

Solvent evaporation temperature: 100°C

Operation condition: 22°C, 500 psi.

Feed: PEG 1540 1% aqueous solution

Membrane thickness: 15μm

감소하였다. 이같은 사실에서 PET와 P(DEG)T의 혼성막에서 용媒의透過速度 및 용質의排除率을 고려할 때 P(DEG)T가 30% 함유되어 있는 막이 제일 좋았다.

III-2-3. 水溶性溶質의 分離

各種 水溶性溶質의 分離實驗結果를 Table I에 나타내었다.

Table I. Separation of Water Soluble Solute Through PET/P(DEG)T Blend Membrane

Solute	M. W.	Rejection (%)		
		a	b	c
NaCl	58.5	0	0	0
PEG 400	400	7	2	0
PEG 1540	1540	75	52	50
PEG 2000	2000	85	80	75
PEG 20000	20000	100	100	97

a : PET/(PDEG)T 100/0

b : PET/P(DEG)T 70/30

c : PET/P(DEG)T 60/40

膜은 100°C에서 용媒를 蒸發시켰으며 分離實驗은 500psi 操作壓力下에서 하였다.

分子량이 58.5인 NaCl은 전혀 除去되지 않지만 分子량이 증가하면 排除率은 증가하는 경향을 나타내었다.

PET膜의 경우에는 分子량이 1540以上, P(DEG)T의 含量이 30%, 40%인 혼성膜은 分子량이 2,000以上の 物質을 分離하는 데 사용하는 것이 적당하다고 생각된다.

또 分子량이 20,000인 PEG 20,000의 排除率은 모두 100%에 가깝다.

IV. 結 論

膜調製液의 濃度를 15%로 고정하고 結晶性인 PET와 非結晶性인 P(DEG)T의 混合比를 變化시켜 製膜한 分離膜의 透過速度를 檢討한 결과 P(DEG)T의 含量과 溶媒蒸發溫度가 증가할수록 溶媒의 透過速度는 증가하지만 溶質의 排除率은 감소하였다.

또 熱處理로 結晶이 形成됨에 따라 溶媒의 透

過速度는 감소하였다. 操作壓力가 증가하면 溶媒의 透過速度도 증가하지만 P(DEG)T의 含量이 많을수록 壓密化現象이 높아진다.

이상의 結果로부터 폴리에스테르膜도 가스透過 이외에 液體透過 및 溶質의 分離가 가능함을 알았으며 PET와 P(DEG)T의 혼성膜中에 非結晶質인 P(DEG)T의 含量을 調節함으로써 溶媒의 透過速度 및 溶質의 排除率을 조절할 수 있다.

製膜條件은 P(DEG)T의 含量이 30%인 경우와 溶媒蒸發溫度가 100°C, 操作壓力가 700psi일 때 膜의 透過特性이 제일 우수하였다.

이같은 사실에서 폴리에스테르를 사용한 膜을 分離工業에 應用할 경우 現存의 膜의 단점인 耐久性, 機械的 및 化學的인 缺點 등을 개선할 수 있을 것으로 기대된다.

References

1. E. J. Breton, Jr., OSW. R. & DP Report No. 18, (1957).
2. T. Matsura and S. Sourirajan, *J. Appl. Polymer. Sci.*, **17**, 1043, (1973).
3. T. Matsura and S. Sourirajan, *J. Appl. Polymer. Sci.*, **18**, 567, (1974).
4. E. Cadotte, et al, *J. Appl. Polymer. Sci. Appl. Polymer Symp.*, **13**, 73, (1970).
5. I. M. Dickson, et al, *J. Appl. Poly. Sci., Appl. Polymer Symp.*, **19**, 801, (1975).
6. R. A. Shelden et al, *J. Membrane Sci.*, **4**, 115, (1978).
7. T. Uragami et al, *Angew. Marromol. Chem.*, **71**, 17, (1978).
8. H. B. Hopfenberg, *J. Membrane Sci.*, **3**, 215, (1978).
9. Israel Cabasso and Chinh N. Tarn, *J. Appl. Polymer Sci.*, **23**, 2967, (1979).
10. S. Munari, et al, *J. Appl. Polymer. Sci.*, **20**, 243, (1976).
11. 横山暗一, 日本海水學會誌, **32**, 158, (1978).
12. 田村正博, 色材協會誌, **50**, 317, (1977).
13. W. J. Koros and D. R. Paul, *J. Appl.*

- Polymer. Sci.*, **21**, 2899, (1977).
14. Donald J. Lyman, and Bock. H. Loo, *Biochemistry*, **3**, 985, (1964).
 15. Adrien M. Joly, et al, *Die Makromol. Chem.*, **76**, 479, (1975).
 16. Koepp. H. M. and Wermer. H., *Makromol. Chem.*, **32**, 79, (1959).
 17. J. R. Whinfield, *Nature*, **158**, 930, (1946).
 18. Y. Yoshihara, *J. Chem. Phys.*, **41**, 2902, (1966).
 19. L. Mandelkern, *Chem. Rev.*, **56**, 908, (1956).
 20. K. Y. Kim and Y. M. Lee, *Polymer(Korea)*, **3**, 260, (1979).
 21. 中島章夫, 佐藤弘子, 高分子膜 (1972).
 22. R. G. Kesting, *J. Appl. Polymer. Sci.*, **9**, 663, (1965).
 23. J. B. Nichols, *J. Appl. Phys.*, **25**, 7, (1954).
 24. H. G. Kilian, H. Halboth, et al, *Kolloid-Z. Z. Polymer.*, **172**, 166, (1960).
 25. G. S. Y. Yeh, *J. Macromol Sci., (Phys.)*, **B6**, 3, 465, (1973).
 26. J. L. Koenig and M. J. Hannon, *J. Macromol. Sci., (Phys.)*, **B1**, 1, 119, (1967).
 27. P. G. Schmidt, *J. Polymer. Sci.*, **A1**, 1271, (1963).
 28. A. Miyaka, *J. Polymer Sci.*, **38**, 479, (1951).
 29. A. Elliot, E. J. Ambrose, *Nature*, **163**, p. 567, (1949).