

## 변성 셀룰로오즈 막내의 물의 상태

이 순 홍\* · 이 영 무 · 김 진 일 · 김 재 진\*\*

한양대학교 공업화학과

\*\*KIST 분리막연구실

(1992년 10월 12일 접수, 1992년 11월 9일 채택)

## The State of Water in Modified Cellulose Membranes

Soon Hong Lee, Young Moo Lee, Jin Il Kim, and Jae Jin Kim

Department of Industrial Chemistry, College of Engineering, Hanyang Univ., Seoul 133-791, Korea

\*\*Laboratory of Polymer Membranes, KIST, Dongdaemoon-gu, Seoul, Korea

(Received October 12, 1992, Accepted November 9, 1992)

**요 약 :** 두 종류의 변성 셀룰로오즈 막내의 물의 상태를 시차열분석계를 이용하여 분석하였다. 셀룰로오즈막들은 카르복시메틸 셀룰로오즈(CMC)-젤라틴 고분자전해질 복합체막과 아크릴산 가교 메틸셀룰로오즈(MC)전해질막이다. 동결수(자유수)와 비동결수(결합수) 양을 측정하여서 막을 통한 용질들의 투과도와와의 관계를 조사하였다. 막내의 물의 상태는 막의 조성, 모폴로지, 그리고 수화도의 영향을 받는 것을 알았다. 수화된 막들을 통한 확산 투과도의 차이를 자유수와 결합수의 차이로 설명하였다.

**Abstract:** The state of water in various modified cellulose membranes, such as [carboxymethyl cellulose(CMC)-gelatin] polyelectrolyte complex, methylcellulose(MC) grafted with acrylic acid(AA), [(MC-g-AA)-gelatin] polyelectrolyte complex, were determined by differential scanning calorimetric technique. The amounts of freezing(free) and nonfreezing(bound) water were estimated to determine the permeability coefficient of solutes through membranes. The states of water in membranes were influenced by the states of the composition, morphology, and their water content. The difference in diffusive permeability through the water-swollen membranes can be explained by the difference in the free and bound water content.

### 1. 서 론

일반적으로 수화된 막내의 물의 상태는 여러 가지로 알려져 왔다. 수화막내의 물과 막과의 상호작용에 관해 여러 가지 연구가 행해져 온 결과 여러 가지 이론들이 제기되어 왔다. F. C. Magne[1] 등은 1947년 물과 셀룰로오즈 사이의 상호작용에 관해

서로 다른 물의 상태가 존재함을 제안하였다. 그 후 시차주사열량분석계(DSC)가 응용되어 막내의 물에 관한 연구를 시행하여 왔다[2-5]. 비동결수(결합수)라고 알려진 물분자들은 고분자에 수소결합을 하여 결합하고 있다. 다른 물분자들은 수소결합을 하지 않으며 커다란 이동도를 갖고 있어 고분자들과는 약하게 상호작용을 하고 있어서 동결수(자유수)라고

\* 현주소: Dept. of Materials Sci., Penn. State Univ., College Station, PA, U. S. A.

부른다. 수화막내의 물의 동결거동을 조사하여 보면 빙점이하에서도 동결하지 않는 비동결수가 존재함을 알 수 있다. 수화막을 통한 용질의 확산투과는 서로 다른 물의 비에 의존한다[6-10].

본 연구에서는 변성 셀룰로오즈 막의 조성, 모폴로지, 함수율에 따른 물의 상태를 DSC를 통해 확인하고 정량화하여 투과도와와의 관련성을 연구하고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1. 막의 제조

카르복시메틸 셀룰로오즈(CMC)와 젤라틴의 고분자 전해질 복합체는 CMC와 젤라틴의 0.5% 수용액을 이용하여 제조하였다. 이를 CMC와 젤라틴의 무게비로 1:2로 혼합한 후 유리판에 캐스팅하여 pH3의 초산 수용액에 침지시켜 고분자 전해질을 형성시켰다(CG-12로 명명). 습윤시의 강도 보강을 위하여 글루탈알데히드를 고분자막당 1.0, 4.0,  $7.0 \times 10^{-5}$  mol로 조절하고 가교시켰으며 가교제의 양에 따라 CGC-121, CGC-124, CGC-127로 명명하였다.

메틸 셀룰로오즈(MC)와 아크릴산(AA)과의 그래프트 공중합체는 MC와 AA의 혼합비를 1:3, 개시제인 과황산칼륨(KPS)를  $3.7 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup>을 넣고 질소기류하에서 30분간 교반하여 반응시켰다. 3시간 후 반응온도를 60°C로 올려 반응을 끝내고 얻어진 AA의 그래프트율을 적정법으로 구한 결과 약 15%였다. 이 그래프트 공중합체를 아세톤의 부피분율이 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4인 수용액에 10wt%로 용해시켰다. 이를 유리판에 각각 캐스팅하여 막을 제조한 후 0.8 mol dm<sup>-3</sup>의 알루미늄 포타슘 설페이트(APS)수용액에 넣어 가교하였다. 제막용액중의 아세톤의 부피분율에 따라 MAC-A, MAC-B, MAC-C, MAC-D, MAC-E로 명명하였고, 열경화(70°C/2.5h)로 불용화시킨 막은 MAC-CT로 명명하였다.

(MC-g-AA)그래프트 공중합체와 젤라틴의 고분자 전해질은 AA의 그래프트율이 15%인 공중합체를 20% NaOH수용액에 침지시켜 카르복시기를 나트륨염 형태로 전환시켰다. 이것과 젤라틴의 혼합비율을 3:1, 4:1로 조절하여 유리판에 캐스팅한 후 pH3의 초산 수용액에 침지시켜 막을 제조하였다. 습윤시의 강도 보강을 위해 열경화(60°C/2h)시킨 후 이를 각각 MAG-31, MAG-41로 명명하였다.

### 2.2. 함수율

함수율,  $Q_{wc}$ (%)는 다음식,  $Q_{wc} = [(W_s - W_d) / W_s] \times 100$ 을 이용하여 계산하였다. 여기서  $W_s$ 와  $W_d$ 는 각각 팽윤시료와 건조시료의 중량이다.

### 2.3. 투과도 계수

투과도는 전보[11]에 보고한 방법과 동일한 방법으로 측정하였다.

### 2.4. 모폴로지

주사전자현미경(SEM, Jeol, JSM-35CF)을 사용하여 막들의 모폴로지를 관찰하였다.

### 2.5. 수화막내의 물의 상태

수화된 막을 여과지를 이용해 표면에 물이 있는 물을 제거하고 알루미늄 팬내에 잘 넣은 후 실링하였다. DSC(Daini Seikosha, Model SSC/560S)셀내에 팬을 장치한 후 -30°C에서 30°C까지 5°C/min 간격으로 가열하였다. 용융피크의 면적을 측정하여 동결수(자유수)의 양을 순수로부터 미리 만들어 놓은 점정선으로부터 얻었다. 비동결수(결합수)의 양은 막내의 전체 함수율에서 동결수를 뺀 양이다.

## 3. 결과 및 고찰

본 연구에서 제조한 각 막내에서의 물의 구조를 조사하기 위하여 DSC에 의해 자유수의 용해열을 측정하여 각각의 열분석도를 Fig. 1~3에 나타내었다. 각 막내의 전체 자유수의 용융피크(MP)는 순수한 물의 MP보다 함수율의 감소에 따라 2~14°C 정도 저온측으로 이동되고 있으며 예민한 MP는 고분자와 결합하지 않은 자유수를, 폭넓은 MP는 고분자와 약하게 결합한 자유수를 나타내고 있다. 후자의 자유수가 많이 존재할수록 MP가 저온측으로 이동된다. 이는 후자의 자유수의 구조가 깨지면서 용해 엔트로피 변화가 커지기 때문이다. 특히 Fig. 2에서 함수율이 21.3%인 MAC-CT막은 MP가 저온측으로 많이 이동하였으며 그 크기도 작았다. 그러므로 함수율이 21.3% 이하로 떨어지면 막내의 물의 구조는 거의 전부 결합수로 이루어져 있거나 고분자에 약하게 결합된 자유수가 미미하게 존재할 뿐임을 알 수 있었다.

각 막내에서의 함수율에 따른 자유수의 용해열 및 결정온도의 관계를 Fig. 4에 나타내었다. 함수량이 건

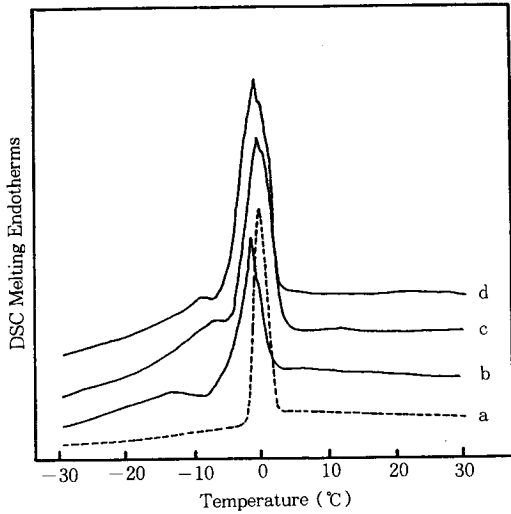


Fig. 1. DSC melting endotherms of free water in CGC membranes and pure water; (a) pure water, (b) CGC-127, (c) CGC-124, (d) CGC-121.

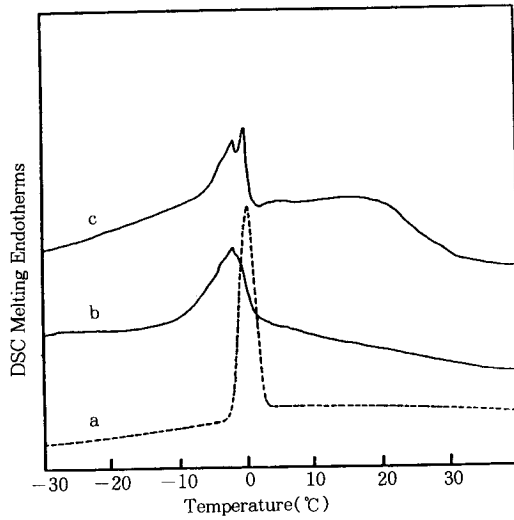


Fig. 3. DSC melting endotherms of free water in MAG membranes and of pure water; (a) pure water, (b) MAG-41, (c) MAG-31.

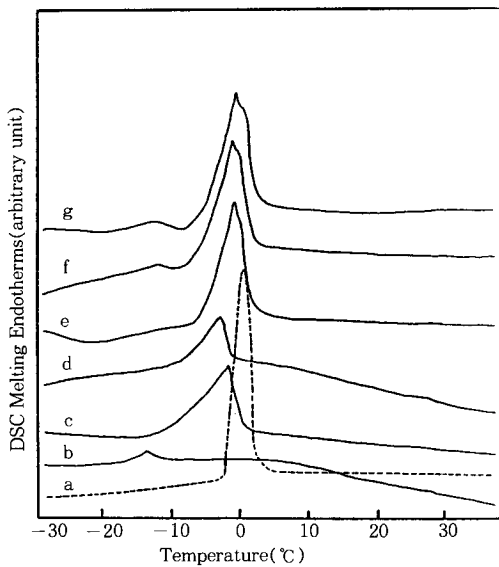


Fig. 2. DSC melting endotherms of free water in MAC membranes and of pure water; (a) pure water, (b) MAC-CT, (c) MAC-A, (d) MAC-B, (e) MAC-C, (f) MAC-D, (g) MAC-E.

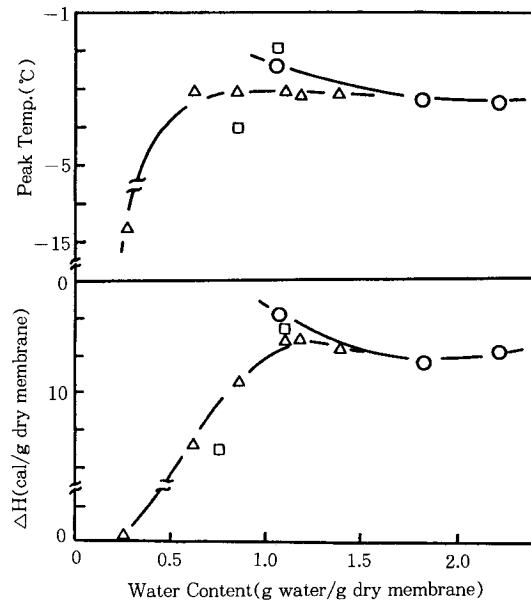


Fig. 4. Effect of water content on the heat of melting and the endothermic peak temperatures of free water for various membranes; (○) CGC, (△) MAC, (□) MAG.

조막 1g당 1.07g 이하일 때 즉, 함수율이 51.8% 이하에서는 함수율의 증가에 따라 용해열이 직선적으로 증가했으며 함수율이 51.8% 이상이 되면 거의 영향을 받지 않는다. 이는 함수율이 51.8 이하인 막내에서는 고분자와 약하게 결합한 자유수의 함량이 증가하고 51.8% 이상이 되면 고분자와 결합하지 않은 자유수의 함량이 증가되기 때문으로 생각된다. 또 함수율이 건조막 1g당 0.63g 이하일 때 즉, 함수율이 38.5% 이하에서 고분자와 약하게 결합한 자유수의 절정 온도는 함수율 감소에 따라 크게 감소하였다. 즉 함수율이 38.5% 이하에서 자유수의 MP가 저온측으로 많이 이동하리라 예상된다. 그러나, 본 연구에서 제조한 막들은 MAC-CT막을 제외하고는 함수율이 40% 이상이므로 2~14°C 정도만 저온측으로 이동됨은 Fig. 1-3에서 확인한 바 있었다.

각 막시료의 투과도 계수를 Table 1에, 각 막내에서의 자유수와 결합수의 함량을 Table 2에 나타내었다. Table 1에서 가교된 막의 경우(CGA121-CGC127), 고분자 사슬에 대한 이동도가 방해받게 되므로 투과도계수가 감소하는 것을 알 수 있다. 결합수의 함량은 전체함수량과 자유수의 함량의 차이로 계산하였다. Table 2의 Cuprophane과 셀룰로오즈막내의 물의 조성은 N. Nishida등[12]의 연구결과를 참조로 계산하여 구한 값이다. 각 막 모두 함수율의 증가에 따라 자유수의 함량이 증가하므로 함수율에

따른 투과성의 차이를 설명하는 간접적 기준이 되는 것이다. 한편 MAC-CT막의 경우 함수율이 21.3%이며 이중 자유수의 함량은 극히 미미하다. 그러나 용질투과가 일어나는 이유는 첫째로는 막내에 존재하는 카르복실기와 물과의 결합력으로 설명이 가능하나 열처리에 의해 자체가교된 막이므로 그 영향은 적을 것으로 판단된다. 둘째로는 제막시의 제막용액의 아세트산 부피분율을 0.2로 하여 제조된 막이므로 아세트산의

Table 1. Permeability Coefficient of Various Membranes

Membrane	Water content (%)	Permeability Coefficient (cm <sup>3</sup> · cm/cm <sup>2</sup> · sec)			
		Urea ×10 <sup>6</sup>	Sucrose ×10 <sup>6</sup>	Vitamin B <sub>12</sub> ×10 <sup>7</sup>	PEG 3400 ×10 <sup>7</sup>
CGC-121	69.0	1.21	0.08	0.28	0.15
CGC-124	64.7	1.03	0.07	0.23	0.12
CGC-127	51.8	0.87	0.05	0.21	0.11
MAC-A	38.5	0.40	0.13	0.32	0.10
MAC-B	46.3	0.68	0.22	0.51	0.23
MAC-C	52.6	0.76	0.26	0.62	0.28
MAC-D	54.1	0.86	0.29	0.67	0.32
MAC-E	58.4	1.09	0.36	0.71	0.37
MAC-CT	21.3	0.12	0.04	0.07	0.03
MAG-31	52.0	0.73	0.47	0.75	0.21
MAG-41	43.1	0.54	0.28	0.67	0.17

Table 2. Water Contents and Distribution of Free and Bound Waters in Various Membranes

Membrane	Total water (%) <sup>*</sup>	Free water (%) <sup>*</sup>	Bound water (%) <sup>*</sup>	Total water (%) <sup>**</sup>	Free water (%) <sup>**</sup>	Bound water (%) <sup>**</sup>	Fraction of free water #	Fraction of bound water #
CGC-121	69.0	45.5	23.5	2.23	1.47	0.76	0.66	0.34
CGC-124	64.7	38.6	26.1	1.83	1.09	0.74	0.60	0.40
CGC-127	51.8	32.0	19.8	1.07	0.66	0.41	0.62	0.38
MAC-A	38.5	17.6	20.9	0.63	0.29	0.34	0.46	0.54
MAC-B	46.3	24.1	22.2	0.86	0.45	0.41	0.52	0.48
MAC-C	52.6	30.5	22.1	1.11	0.64	0.47	0.58	0.42
MAC-D	54.1	31.5	22.6	1.18	0.69	0.49	0.58	0.42
MAC-E	58.4	33.9	24.5	1.40	0.82	0.59	0.59	0.41
MAC-CT	21.3	0.3	21.0	0.27	0.004	0.27	0.01	0.99
MAG-31	52.0	30.8	21.2	1.08	0.64	0.44	0.59	0.41
MAG-41	43.1	18.8	24.3	0.76	0.33	0.43	0.43	0.57
Cuprophane	50.0	25.5	24.5	1.00	0.51	0.49	0.51	0.64
Cellulose	41.2	14.7	26.5	0.70	0.25	0.45	0.36	0.64

\* Content in wet membrane, \*\* Weight per 1g dry membrane, # From total water.

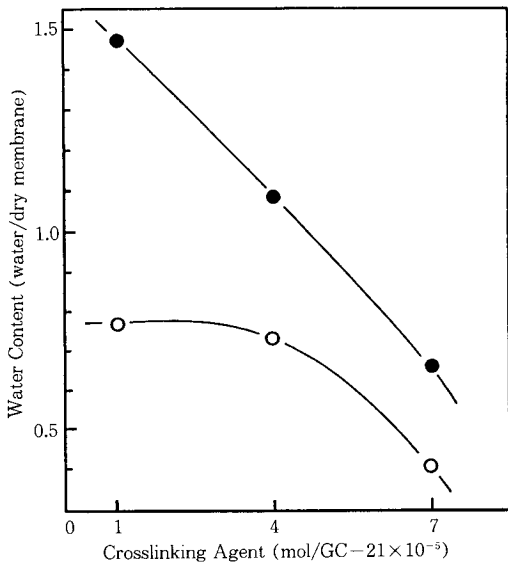
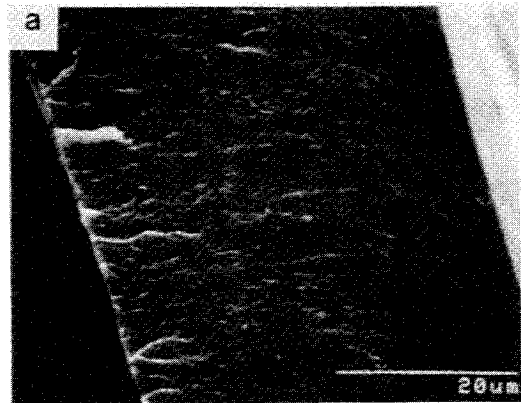


Fig. 5. Effect of amount of crosslinking agent on free water and bound water contents for CGC membranes; (●) free water, (○) bound water.

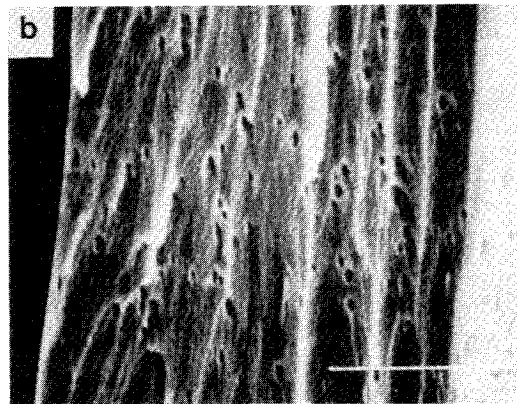
빠른 증발에 의해 막의 구조가 상대적으로 덜 치밀해져 용질의 확산투과가 가능하리라는 것이다. 또 세번째 가정은 결합수를 통해서도 용질의 확산투과가 일어날 수 있다는 것이다.

가교제의 양에 따른 CGC막내의 물의 조성변화를 Fig. 5에 나타내었다. 가교제양의 증가에 따라 자유수의 함량은 급격히 감소했으나 결합수의 함량은 변화가 적다가 가교제의 양이  $4 \times 10^{-5} \text{ mol/lg GC-21}$  이상일 때 즉 함수율이 64.7% 이하일 때 급격히 감소했다. 또 함수율 감소에 따른 자유수의 감소속도는 결합수양의 감소속도보다 빠름을 알 수 있었다. 수용성 용질의 확산이 일어나는 주 통로가 되는 자유수의 양이 결합수양에 비해 2배 정도 크므로 CGC-121막이 가장 용질투과성이 좋은 이유가 될 수 있다.

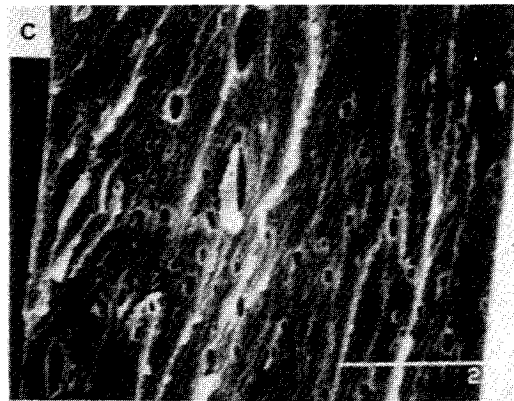
제막용매 중의 아세톤의 부피분율을 달리하여 제막한 MAC막의 모폴로지를 Fig. 6에 나타내었으며, MAC막내의 물의 상태의 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 물만으로 제막한 막내에서는 결합수의 함량이 자유수보다 많았다. 아세톤의 부피분율이 증가함에 따라 자유수와 결합수 양이 함께 증가하였으며 그 증가율은 아세톤의 분율이 0.2 이하일 때는 자유수가 크고 0.2 이상에서는 거의 비슷하였다. 이는 함수율의 차이에도 원인이 있으나 막의 기공크기, 분포 등의



(a)



(b)



(c)

Fig. 6. Scanning electron micrographs of MAC membranes; (a) MAC-A (b) MAC-C, (c) MAC-E.

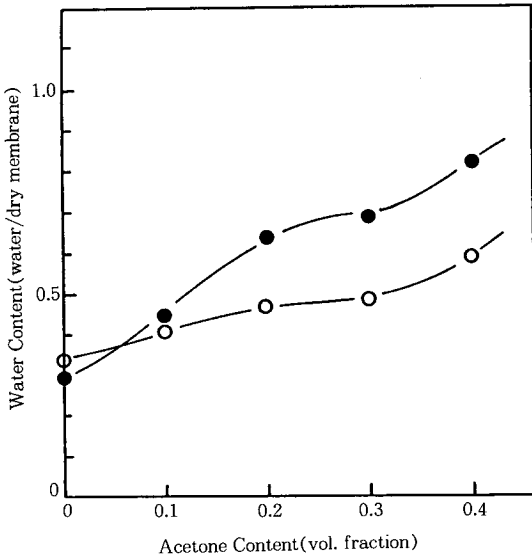


Fig. 7. Effect of composition of the solvent used in MAC membranes on the content of free and bound water; (●) free water, (○) bound water.

구조에도 영향을 받고 있다고 생각된다. 즉 막의 구조가 상대적으로 다공성이면 자유수의 양이 증가된다고 한다[13].

각 막내의 물의 조성구 함수율의 관계를 종합하여 Fig. 8에 나타내었다. 함수율의 증가에 따라 자유수는 직선적으로 증가했으며 결합수는 건조막 1g당 함수량 1.83g 이상에서 증가율이 둔화되었다. 즉 함수율이 64.7% 이상일 때는 막내의 자유수 양만이 급격히 증가되는 것으로 생각된다. 또 건조막 1g당 함수량이 0.76g 이하일 때, 즉 함수율이 43.1% 이하일 때는 결합수의 양이 자유수의 양보다 많이 존재하였다. 이처럼 막의 종류가 달라도 함수율과 막내의 물의 조성과는 서로 연관된 공통결과를 얻을 수 있었다.

#### 4. 결 론

고분자 전해질 복합체들과 그래프트 공중합체들을 수용성 셀룰로오즈 유도체로부터 막재료로서 합성하였다. 함수율이 서로 다른 친수성 막들은 화학적 가교나 열처리를 통해 제조하였다. 여러 막내의 결합수에 대한 자유수의 비는 DSC로 측정하였다. 여러 종류의 막들내의 물의 상당량이 동결하는데 이것은 이

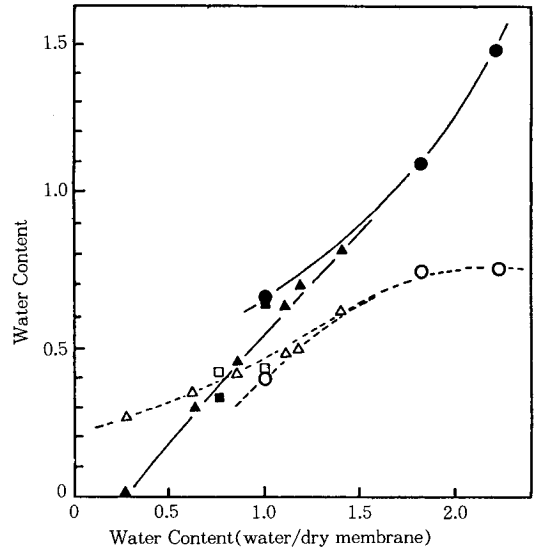


Fig. 8. Dependence of the content of free and bound water on total water contents in various membranes; (—) free water; (●) CGC, (▲) MAC, (■) MAG, (---) bound water; (○) CGC, (△) MAC, (□) MAG.

물들이 약하게 결합되거나 또는 고분자 사슬에 결합하지 않았기 때문인 것으로 사료 된다. 막내의 동결수(자유수)의 양은 전체함수율과 비례하여 증가하였고 증가속도는 비동결수에 비해 빠르게 증가하였다. 함수율 21.3%의 막의 경우는 자유수가 거의 없었다. 결합수에 대한 자유수의 비를 구해서 용질의 투과계수와와의 상관관계를 구하였다.

#### 참고문헌

1. F. C. Magne, H. J. Portas, and H. Wakeham, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1896(1947).
2. H. G. Burghoff and W. Pusch, *J. App. Polym. Sci.*, **23**, 473(1979).
3. C. Lemoyne, C. Friedrich, J. L. Halary, C. Noel, and L. Monnerie, *ibid.*, **25**, 1883(1980).
4. N. Nishioka, K. Kosai, and M. Uno, *Polymer*, **30**, 182(1989).
5. N. Nishioka, M. Uno, and K. Kosai, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 2857(1990).
6. H. Yasuda, A. Peterlin, C. K. Colton, K. A.

- Smith, and E. W. Merrill, *Makromol. Chem.*, **126**, 177(1969).
7. J. Komiyama and R. M. Fuoss, *Proc. Nat'l. Acad. Sci., U. S. A.*, **69**, 829(1972).
8. S. Takigami, Y. Maeda, and Y. Nakamura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 1419(1979).
9. S. Takigami, M. Nakamura, and Y. Nakamura, *Polymer*, **25**, 963(1984).
10. Y. Kojima, K. Furuhashi, and K. Miyasaka, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 533(1984).
11. H. Huh, S. H. Lee, Y. M. Lee, K. Y. Kim, and J. I. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, in press.
12. N. Nishioka, S. Yoshimi, T. Iwaguchi, and K. Kokai, *Polym. J.*, **16**, 877(1984).
13. Y. Taniguchi, and S. Horigome, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 2743(1975).