

## 투과증발막을 위한 고분자 재료

제갈종건 · 이 규 호

한국화학연구소 분리소재연구센터  
(1997년 11월 21일 접수)

### Polymeric Materials for Pervaporation Membranes

Jonggeon Jegal and Kew-Ho Lee

Membrane & Separation Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, P.O.Box 107,  
Yusung, Taejon, Korea  
(Received November 21, 1997)

#### 1. 서 론

투과증발법의 태동 및 변천을 간략히 살펴 보면 1906년의 Kahlenberg의 연구까지 거슬러 올라 갈 수가 있다. 당시 Khahenberg는 고무판을 이용하여 하이드로카본(Hydrocarbon)/알콜의 선택적투과를 발표하였다[1]. 1917년에는 Kober가 다이알리시스(Dialysis) 실험중에 증기상체인 Water가 Collodion (Cellulose nitrate) bag을 통과하는 것을 발견하게 되었으며 이때 처음으로 “투과증발법(Pervaporation)”이라는 용어를 사용하였다[2]. 이후 1956년에 Heisler에[3] 의해서 정량적인 투과증발실험 결과가 처음으로 발표되기까지는 많은 시간이 걸렸다. 당시 Heisler는 셀룰로즈(Cellulose) 분리막을 이용하여 에탄올/물의 혼합물을 분리하였으며, 이후부터 투과증발법은 많은 사람들의 관심을 끌기 시작했고 많은 실험결과들이 발표되기 시작했다. 특히 Binning과 공동연구자들이 많은 연구했으며, 이들은 선택투과성을 지닌 셀룰로즈 분리막을 이용하여 하이드로카본을 분리하는 법(1960년)과[4] 가교된 폴리비닐알콜 분리막을 이용하여 유화합물로부터 물을 제거하는 법(1962년)을[5] 개발하여 특허를 취득하기도 했다. 당시 투과증발법에 많은 기여를 한 또 다른 과학자로는 Michael를 들 수 있으며, 이는 폴리에틸렌 분리막을 이용해서 자일렌(Xylene)을 분리하는 연구를 하였다[6]. 당시에 사용되었던 대부분

의 분리막들은 포아가 없는(Non-porous) 균일한(Homogenous) 모폴로지(Morphology)를 지닌 것들이었다. 그러나 이러한 초기연구에도 불구하고 투과증발법의 연구는 1970년까지는 담보상태를 면할 수 없었으며, 그 주된 요인은 제조된 분리막의 성능, 즉 투과도와 선택도가 만족할 수준이 되지 못해서 투과증발법이 기존의 분리방법인 증류법이나 추출방법에 대적이 되질 못했기 때문이었다. 특히 모듈(Module)디자인이나 분리막재료가 적당치 못했다.

하지만 1970년대 초에 오일(Oil) 값이 급등하면서, 투과증발법은 다시 저에너지공정으로 각광받기 시작하였다. 특히 순수한 에탄올이 대체연료로 고려되면서 투과증발법에 의한 물/에탄올 공비혼합물의 분리에 대한 많은 연구가 다시 시작되었으며 이것이 오늘날까지 많은 사람들이 투과증발법으로 물/알콜 분리를 연구하는 기초가 되었다. 따라서 1970년대에는 물/에탄올 분리 뿐만 아니라 수용성 유기용매, 비수용성 유기용매의 분리를 위해서 상품화된 많은 고분자들을 테스트하기 시작하였다. 상품화된 고분자의 테스트가 끝난 이후에는 보다 더 투과도와 선택도를 증가시키기 위해서 고분자재료들을 개질(Modify)하기 시작하였다. 예로써, Aptel과 Neel 같은 사람은 Poly(tetrafluoroethylene) (PTFE)을 개질하기 위해서 4-vinylpyridine과 N-vinylpyrrolidone을 그래프팅(Grafting)시켰다[7]. 이들은 개질된 PTFE를 이용하여 물/어프로틱(Aprotic)

용매, 물/알콜, 그리고 알콜/알칸 혼합물의 분리를 시도하였다.

고분자 개질과 더불어 분리막의 형태(Configuration) 변환에 관한 연구도 많이 진행되었다. 1982/1983년 독일회사인 GFT는 세층으로 형성된 복합막(Composite membrane)을 개발하였다[8]. GFT의 복합막은 부직포와 폴리아크릴로나이트릴(Poly(acrylonitrile))을 지지체로하고 폴리비닐알콜을 선택분리층으로 되어 있었으며, 이 분리막은 물/에탄올 분리 뿐만 아니라 다른 유기용매의 탈수정제에도 유용한 것으로 판명되어졌다.

탈수정제에 대한 많은 연구가 진행되는 한편, 폐수로부터 값비싼 유기용매를 회수하는 연구가 또한 진행되었다. 이를 위해서는 일래스토머(Elastomer)가 주로 사용되었으며, 그 이유는 일래스토머들이 일반적으로 유기용매를 선택적으로 흡수하기 때문이었다. 대표적인 연구자로는 Brun과 Larchet을 들 수 있으며, 이들은 1983년에 물에 섞여있는 저농도 유기용매 회수 및 벤젠/N-헵탄 혼합물과 같은 유기용매의 분리를 위해서 폴리부타디엔-아크릴로니트릴 공중합체(NBR)와 폴리부타디엔-스타이렌 공중합체(SBR)를 사용하였다[9-11]. 1988년/89년에는 MTR에서 처음으로 물에 포함된 유기용매를 제거하는데 적합한 복합막을 개발하였다.

이렇게해서 투과증발법은 오늘날에 이르고 있으며, 오늘날 현재 사용되고 있는 분리막의 재료는 그 범위가 상당히 넓어 고분자와 같은 유기재료에서부터 제올라이트와 같은 무기재료에 까지 이르고 있다. 이러한 넓은 재료분야 중에서도 대중을 이루는 것은 고분자 재료이다.

## 2. 투과증발법의 기본원리

투과증발법의 원리는 그림 1에 나타난 바와 같고 작은 규모의 실제 분리공정도는 그림 2에 나타나 있다. 그림 1에서 보듯이 투과증발법에서는 Feed side를 액체상태로 하고 Permeate side를 낮은 압력 상태(주로 진공상태)로 유지하면 액체혼합물이 기체상태로 분리막을 통과하여 Down stream쪽으로 빠져나오며 이때 빠져나온 성분은 설치된 냉각기(Cold trap)에 액체 혹은 고체상태로 모이게 된다. Flux는 단위시간당 빠져나온 혼합물의 양으로 부터 결정되고 Separation Factor는 빠져나온 혼합물의 성분비와 Feed 혼합물의 성분비의 비로부터 결정된다.

투과증발법의 원리를 이해하기 위해서, 우리는 투과

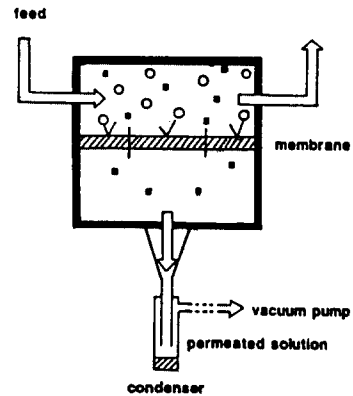


Fig. 1. Principle of pervaporation process

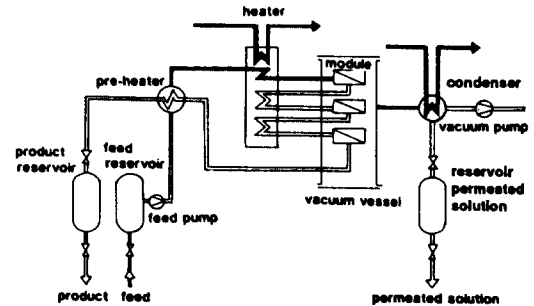


Fig. 2. Flow diagram of a pervaporation plant

증발막 내에서의 농도구배(Concentration gradient)를 고려하게 된다[12]. 그 농도구배는 사용되는 분리막과 Feed 혼합물에 따라서 달라지게 되며, 대표적인 예로서는 그림 3에 나타난 것과 같은 세가지로 대별해 볼 수 있겠다. 그림 3에서 보듯이 모든 투과증발막의 Feed Side는 Swelling된 상태로 있으나 Permeate side에는 경우에 따라 두께의 차이는 있으나, 소위 "Active layer"라는, Dry layer가 있다. 즉, 분리막이 Feed 혼합물에 의해서 Swelling이 아주 잘 되는 분리막은 Feed side 쪽으로 Swelling된 두꺼운 부분이 있고 Permeate side 쪽에는 상당히 얇은 두께의 Dry layer를 가질것이고 (Mode III), Swelling이 아주 잘 안되는 경우는 Feed Side의 Swelling된 부분의 두께는 상당히 얇고 Permeate side 쪽에는 상당히 두꺼운 Dry layer를 가질 것이다 (Mode I). 이러한 Dry layer의 두께는 Feed 혼합물과 사용되는 분리막의 화학적 성질에 따라 모두 달라지므로 예측하기는 쉽지 않으나 분리막의 성질을 이해하는데 있어서 매우 중

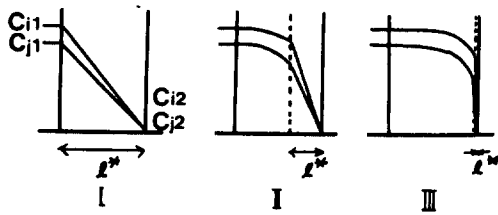


Fig. 3. Concentration gradients of various pervaporation membranes.

요한 역할을 한다. 간단히 말하면, Dry layer의 두께가 두꺼울수록 Flux는 작아지고 Separation factor는 커질 것이고, Dry layer의 두께가 얇아지면 그 반대의 효과가 나타나는 것이 일반적인 현상이다.

Dense한 분리막을 통한 Flux는 기체분리의 경우에서처럼 Solution-diffusion 메카니즘으로 설명되어질 수 있으며 가장 간단한 경우를 예를 들어 보면 다음과 같다; 즉 단위면적당 Flux( $J_i$ )는 다음식과 같이 Fick's first law에 의해서 나타내어진다.

$$J_i = -D_i \frac{dC_i}{dx} \quad (1)$$

여기서  $D_i$ 는  $i$ 성분의 확산계수이고  $dC_i/dx$ 는  $i$ 성분의 농도구배이다. 따라서 Flux는 아래 식과 같이 나타내질 수가 있다.

$$J_i = D_i \frac{C_{i1}^m - C_{i2}^m}{l} \quad (2)$$

여기서  $C_{i1}^m$ 와  $C_{i2}^m$ 는 Mode I의 경우에서 각각 Upstream과 Downstream에서의  $i$ 성분의 농도를 나타낸다.

이상의 식에서 보듯이 투과증발법에서의 투과도는 각 성분의 확산계수와 Feed side와 Permeate side에서의 농도차(혹은 Activity 차이)에 의해서 결정된다.

다른 하나, 투과증발법에서 고려되어야 할 사항 특히 고분자 분리막에서 고려되어야 할 사항은 아래 식에서처럼 확산계수가 농도에 의존한다는 것이다.

$$D = D_0 \exp(\beta C)$$

여기서  $D_0$ 는 zero concentration에서의 확산계수이고  $\beta$ 는 소위 "Plasticizing parameter"라고 불리는 분리막과 투과물질간의 인력을 나타내는 상수이다. 따라서 Permeability coefficient는 상수가 아니고 Feed의 농도에 따라 달라질 수 있다. 즉 투과물질에 의한 분리

막의 Plasticizing 효과가 클수록 높은 Flux를 나타낸다는 것을 의미한다.

투과증발법에서, 또 다른 하나, 고려되어야 할 사항은 그림 4에 나타난 바와 같은 Flux에 미치는 Down stream의 압력효과이다[13]. 즉 Down stream의 압력이 permeation에 의해서 올라갈수록 식 2에서의  $C_{i2}^m$ 는  $C_{i1}^m$ 에 접근할 것이고 따라서 투과증발법의 Driving force인 농도차는 점점 작아질 것이다. 따라서 Flux는 그림 4에서처럼 급격히 감소할 것이다.

또한 투과증발법에서의 Separation Factor는 아래 식으로 정의 된다.

$$\alpha_{A/B} = \frac{Y_A/Y_B}{X_A/X_B}$$

여기서  $X_A, X_B, Y_A$  그리고  $Y_B$ 는 각각 Feed solution과 Permeate의 성분 A와 B의 Weight fraction 들이다.

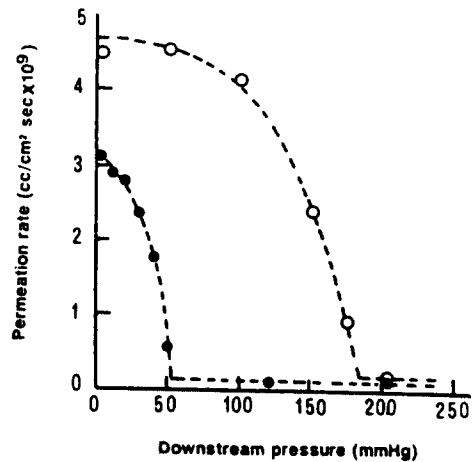


Fig. 4. Permeation rate versus downstream pressure at 1 atm upstream pressure. ○ : Pure hexane, ● : Pure heptane

### 3. 분리대상에 따른 고분자막의 종류

분리대상물질에 따라 투과증발법 공정을 나누어 보면 세 가지로 크게 나눌 수 있다:

- a) 유기용매의 탈수
- b) 물에 섞인 유기용매 제거
- c) 두가지 유기용매의 분리

사용가능한 고분자 분리막은 이상에 언급된 분리대상에 따라서 달라지고 있다. 즉 다시 말해서 유기용매의 탈수를 위해서는 높은 극성(Polarity)을 지닌 친수

성고분자 분리막이 적합한 것으로 나타나고 있으며, 이는 물의 극성이 매우 높기 때문에 극성이 높은 친수성 고분자 분리막이 물만을 선택적으로 흡수할 수 있기 때문이다.

두 번째로, 물에 섞인 유기용매 제거를 위해서는 일반적으로 일레스토머(Elastomer)가 주로 사용된다. 그 이유는 일레스토머들이 물보다는 유기용매들을 선택적으로 흡수하고 또한 높은 투과도를 나타내기 때문이다.

세 번째로, 두가지 유기용매의 분리를 위해서 사용되는 고분자 분리막의 종류에는 아직 분명한 경계가 없다. 일반적으로는 소수성인 고분자막이 많이 사용되기는 하지만 Polar/Nonpolar 혼합물 분리를 위해서는 친수성 고분자가 효과적이고 가깝은 일레스토머들이 사용되기 때문이다.

#### 4. 고분자 재료

고분자를 크게 두가지로 대별해 보면 유리상 고분자(Glassy polymer)와 고무상 고분자(Rubbery polymers) 혹은 일레스토머로 나눌수가 있으며 이는 고분자의 유리전이온도(Glass transition temperature)에 따른 분류이다. 즉 유리전이온도가 상온 보다 높아 상온에서 유리상인 고분자를 유리상 고분자라 하고 유리전이온도가 상온보다 낮아서 상온에서 고무상인 고분자를 고무상 고분자라 한다. 이들 두 종류 고분자는 화

학적 구조, 화학적 성질, 그리고 물리적 성질면에 있어서 상당히 다르다.

##### 4.1. 유리상 고분자

유리상 고분자는 세가지 종류의 고분자로 대별될 수 있으며, 여기에는 Crystalline 고분자, Semi-crystalline 고분자 그리고 Amorphous 고분자가 있다. 즉, 고분자내에 결정성분의 정도에 따른 분류라 하겠다. 일반적으로 많은 고분자들이 Semi-crystalline 고분자나 Amorphous 고분자에 속한다. 이들을 고분자 구조면에서 살펴보면, 일반적으로 Side 그룹이 적고 고분자 주사슬이 선형이면서 이중결합을 포함하지 않은 폴리에틸렌, 폴리테트라플로에틸렌, 폴리비닐리덴클로라이드과 같은 고분자들이 결정성을 잘 나타내고 있다. 또한 강한 분자간 인력인 수소결합이나 Dipole-Dipole 인력이 강한 폴리아마이드계 고분자들도 많은 경우에 결정성을 나타낸다. 하지만 부피가 큰 Side 그룹이 있거나 불규칙적인 고분자 주사슬로 된 고분자, 그리고 강한 분자간 결합이 없는 고분자는 Amorphous 한 고분자가 되며 대표적인 예로서 폴리스타이렌이나 폴리메틸메타아크릴 등을 들 수 있겠다.

고분자내에 형성된 결정성분들은 Tensile strength, Elasticity, 충격강도, 용해도, 확산도 등과 같은 고분자의 여러 성질들에 영향을 미치고 있다. 이러한 결정성분들은 매우 치밀한 분자들의 배열 구조를 지니고 있으므로 Physical crosslinking과 같은 역할을 하고

Table 1. Selectivity and Flux of Semi-crystalline Polymer Membranes for the Separation of Various Liquid Mixtures by Pervaporation

Polymer	Mixture composition (A/B in wt.%)	Flux (Kg/m <sup>2</sup> /hr)	$\alpha_{DA}$	Thickness ( $\mu$ m)	Temp. (°C)	ref.
PVA	Ethanol/water (90/10)	0.08	140	39	70	14
Nylon-6	Dioxane/water (50/50)	0.04	45	51	35	15
PVDF	Ethanol/water (50/50)	0.45	1.0	20	20	8
PVDF	Ethylbenzene/p-xylene (50/50)	0.50	1.15	50	137	16
PPO	Ethanol/water (50/50)	0.08	23	10	20-30	14
PE	Phenol/benzene (50/50)	0.70	9	30	40	17
PE	c-Hexane/n-heptane (60/40)	0.38	1.1	51	40	18

PVA : Poly(vinylalcohol); PVDF: Poly(vinylidene fluoride); PPO: Poly(phenyleneoxide); PE: Poly(ethylene)

Table 2. Selectivity and Flux of Amorphous Polymer Membranes for the Separation of Various Liquid Mixtures by Pervaporation

Polymer	Mixture composition (A/B in wt.%)	Flux (Kg/m <sup>2</sup> hr)	$\alpha_{B/A}$	Thickness ( $\mu$ m)	Temp. (°C)	ref.
CA	Ethanol/water (50/50)	1.13	2.0	10	20	23
PSF	Ethanol/water (50/50)	0.004	332	20	20	23
PP	Water/acetone (55/45)	0.73	2.78	25	116*	19
PP	c-Hexane/Benzene (50/50)	4.57	1.43	45	50	20
PP	Methanol/benzene (39.6/60.4)	0.72	2.4	40	50	21
PS	Formaldehyde/water (37/63)	-	>6	-	25	22
PVC	Formaldehyde/water (37/63)	-	80	-	25	22

\* Feed pressure: 5.4 atm

CA : Cellulose acetate; PSF: Poly(sulfone); PP: Poly(phenylene); PS: Poly(styrene); PVC: Poly(vinylchloride)

있어 고분자의 용해도나 확산도에 많은 영향을 주고 있다. 따라서 일반적으로 이러한 Crystalline 고분자나 Semi-crystalline 고분자로 형성된 막의 투과도는 Amorphous 고분자막에 비해서 상대적으로 낮다.

투과증발법에 의한 Semi-crystalline 고분자막과 Amorphous 고분자막들의 분리능은 아래 Table 1 과 2에 예로써 나와 있다.

#### 4.2. 고무상 고분자

일반적으로 고무상 고분자들은 주사슬이 C-C, Si-O, 혹은 C-O와 같은 결합으로 되어 있어 주사슬의 유연성(Flexibility)이 좋은 구조로 되어 있다. 이 고분자들은 주사슬의 유연성을 떨어뜨리는 역할을 할 수 있는 부피가 큰 Side 그룹들은 포함하고 있지 않으나 적당한 크기의 Side 그룹들을 지니고 있어 주사슬의 규칙성을 깨어줌으로써 결정성 또한 생기지 않는 구조들로 되어 있다. 또한 분자간 인력을 강하게 하는 수소결합이나 Dipole-dipole 인력이 생기지 않는 구조로 되어 있기 때문에 대부분의 고무상 고분자들은 혹은 일레스토머들은 소수성이다. 이러한 고분자들은 유리전이온도가 상온보다 낮으므로 충분한 기계적 강도를 지니게 하기 위해서는 가교를 시켜야만 하는 것이 일반적이다.

이러한 소수성인 특성으로 인해서 일반적으로 고무상 고분자들은 물보다는 유기용매들을 선택적으로 더

잘 흡수하고 고분자내의 Free volume이 큰 고무상이므로 상대적으로 높은 투과성을 나타낸다. 이러한 성질 때문에 고무상 고분자는 물에서 유기용매를 제거하기에 적당한 분리막 재료이다.

고무상 고분자에 대한 연구는 다른 고분자에 비해서 아직은 폭넓게 되어 있지 않은 편이며 지금까지 주로 연구된 물질에는 NBR, SBR 그리고 Poly(dimethylsiloxane)(PDMS)를 들 수 있다. 이들의 결과는 Table 3에 나타나 있다.

Table 3. Selectivity and flux of NBR and SBR membranes for the removal of benzene and chloroform from water with a feed composition of 50 ppm organics in water and a feed temperature of 30°C [10].

Polymer	Organic component	Flux (kg/m <sup>2</sup> hr)	$\alpha_{A/B}$	Membrane thickness ( $\mu$ m)
NBR-51 <sup>a</sup>	Benzene	0.0081	21.000	194
	Chloroform	0.0125	20.500	194
SBR-27 <sup>b</sup>	Benzene	0.0075	39.500	300
	Chloroform	0.0050	18.000	300

a : consists of 51 parts by weight of acrylonitrile and 100 parts by weight of 1,3-butadiene

b : consists of 27 parts by weight of styrene and 100 parts by weight of 1,3-butadiene

**Table 4.** Selectivity  $\alpha$  (organic component/water) of Covitep, Terphane, PVA and TS 605 Membranes for Various Aqueous Organic Liquids[24]

Organic component	Membrane*			
	Covitep <sup>1</sup> (Rubbery)	Terphane <sup>2</sup> (Glassy)	PVA <sup>2</sup> (Glassy)	TS 605 <sup>1</sup> (Rubbery)
Benzene	3,800	-	0.9	11,000
Toluene	14,000	<0.01	0.2	10,000
Styrene	7,300	-	0.02	13,000
Chloroform	1,300	-	0.7	6,800
Ethanol	0.6	<0.0006	0.4	7
Cyclohexane	15,000	<0.02	0.03	9,300
n-Butyl acetate	1,000	<0.1	0.3	2,300
n-Hexane	9,000	<0.4	0.07	1,300

1 : Feed composition:  $10^{-5}$ - $10^{-3}$  gram organic component per gram water

2 : Feed composition:  $10^{-3}$ - $10^{-2}$  gram organic component per gram water

- Covitep : low density poly(ethylene) membrane; thickness : 25  $\mu$ m; water flux: 16 g/m<sup>2</sup>day
- Terphane : PET membrane; thickness: 15  $\mu$ m; water flux : 23 g/m<sup>2</sup>day
- PVA : poly(vinyl alcohol) membrane; thickness: 55  $\mu$ m; water flux: 13,000 g/m<sup>2</sup>day
- TS 605 : crosslinked poly(dimethylsiloxane) top layer on a polyester support; thickness: 100  $\mu$ m; water flux: 650 g/m<sup>2</sup>day

이들 결과들로 볼 때 물에서 유기용매를 제거하기 위해서는 고무상 고분자를 사용하는 것이 좋다는 것을 알 수 있다.

#### 4.3. 친수성 고분자

물에 대해서 높은 친화성을 나타내고 있는 고분자를 일반적으로 친수성 고분자(Hydrophilic polymer)라 하며 이러한 고분자들은 일반적으로 물과 수소결합이나 Dipole-Dipole 상호작용과 같은 강한 인력을 유발할 수 있는 그룹들을 고분자 주사슬이나 Side 그룹에 지니고 있다. 이러한 고분자 분리막은 물과의 강한 인력을 지니고 있으므로 유기용매에 비해 물만을 아주 선택적으로 흡수하며, 따라서 유기용매

의 탈수에 매우 효과적이다. 이러한 고분자에는 이온기를 포함하고 있는 이온성고분자들, 폴리비닐알콜, 폴리 아크릴릭에시드, 폴리비닐피리돈 등을 들 수 있다.

**이온성 고분자 :** 이온성 고분자는 고분자의 주사슬이나 측쇄에 이온기(Ionic group)를 포함하고 있는 고분자이다. 일반적으로 이온은 그 어떤 그룹 보다도 물과 강한 인력을 지니고 있다. 따라서 이온교환막은 물에 대해서 높은 용해도를 나타내며 물만을 매우 선택적으로 투과시킬 것으로 기대된다. Cabasso는 Sulfonated polysulfone을 이용해서 물-아이소프로판올, 물-에탄올 분리를 연구하였으며 Counter ion이 투과도와 선택도 미치는 영향을 알아 보았다 (Table 5)[25, 26]. Table 5에 나타난 결과를 보면, Counter ion이 Cs<sup>+</sup>일 때 높은 선택도와 투과도를 나타내는 것을 볼 수 있으며 이는 이온성 고분자가 형성하는 Ion cluster의 크기와 깊은 관련이 있는 것으로 설명이 된다. 즉, 다시 말해서 물분자는 Ion cluster를 통해서 지나가고 에탄올은 분리막의 Amorphous한 부분을 통해서 투과한다는 것이다. 따라서 Counter ion에 의해서 형성되는 Ion cluster의 크기는 Diffusivity에 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있다.

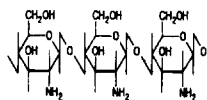
**Table 5.** Effect of Counter-ion on Flux and Separation of Water-ethanol with Sulfonated Poly-ethylene Membrane

Counterion	Water-Ethanol		Separation $\alpha_{\text{water ethanol}}$	Flux (g/m <sup>2</sup> hr)
	Water in feed (wt.%)	Water in permeate (wt.%)		
Cs <sup>+</sup>	14.6	99.2	752	152
K <sup>+</sup>	15.9	99.3	150	49
Na <sup>+</sup>	15.6	99.2	671	80
Li <sup>+</sup>	16.1	76.1	16.6	289
H <sup>+</sup>	16.0	33.2	2.6	1364

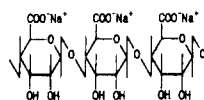
또한 Polysaccharide계 고분자인 Chitosan이나 Sodium alginate는 뛰어난 물/알콜 분리성능을 나타낸다. 이들 고분자는 아래 구조식에서 알수 있듯이 매우 Rigid하고 Bulky한 구조로 되어 있기 때문에 제조된 분리막 내부에 상대적으로 많은 Free volume을 형성하여 Permeant의 확산을 용이하게 하여 높은 투과도를 나타내게 하고, 고분자 주사슬에 있는 Ionic 그룹들은 물의 선택흡수성을 좋게하여 높은 선택도를 나타내게 한다. 이외에도 Polyanion과 Polycation을 이용하여 제조되는 Polyion complex membrane도 물/에탄올에 분리에 좋은 결과를 나타낸다[27-29, 33]. (Table 6 참고)

**Table 6.** Pervaporation Performance of Representative Membranes for Water/ethanol System

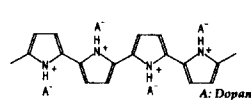
Membrane	Temp (°C)	Feed comp. (Water wt.%)	Flux (Kg/m <sup>2</sup> hr)	$\alpha$ Water/ethanol	ref.
Silica/Acrylamide	50	10	0.3	3200	31
GFT	80	5	0.01	9500	30
CMC(Na ion)	30	10	0.052	2430	32
PAA/Polyion complex	60	5	1.63	3500	33
Chitosan	60	10	0.1	6000	34
Polyimide	75	10	0.01	850	35
Polyimide(Asymmetric)	60	10	0.22	280	36



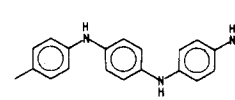
Chitosan



Sodium Alginate



Poly(pyrrole)



Poly(aniline)

Chemical structures of chitosan and sodium alginate

Chemical structures of poly(pyrrole) and poly(aniline)

이온기를 지니지 않은 친수성 고분자 : 이온기는 없으나 극성인 그룹을 가지고 있어 높은 친수성을 나타내는 고분자로 폴리비닐알콜, 폴리아크릴릭에시드, 폴리비닐피로리돈 등을 들 수 있다. 이들은 물과 수소 결합 및 Dipole-Dipole interaction을 통해서 높은 친수성을 지니고 있다. 이들 중 폴리비닐알콜(PVA)은 물/에탄올 분리에 가장 널리 사용된 물질중의 하나이다. 독일 GFT사에서 1980년 Maleic acid로 PVA를 가교시켜 최초로 상업화에 성공하였다. GFT사에서 개발한 PVA막의 성능은 95% 에탄올 Feed solution을 80°C에서 분리하였을 때, 투과도는 0.01 kg/m<sup>2</sup>hr 이고 Separation factor는 9,500으로 알려져 있다.[30] 이후 많은 연구자들이 보다 좋은 투과성능을 지닌 PVA 분리막을 제조하기 위해서 여러 가지 방법으로 개질을 시도하였으며, 그중 가장 널리 연구된 부분은 Maleic acid 대신에 다른 가교제를 사용해서 가교된 PVA막을 제조하는 것이었다. Table 7은 물/에탄올에 사용된 대표적인 친수성 분리막의 투과증발성질을 나타내고 있다.

#### 4.4. 전도성 고분자

전기전도성을 지닌 고분자를 일반적으로 전도성 고분자라하며, 이들은 아래 그림에서 처럼 고분자 주사슬에 이중결합을 지닌 구조로 되어 있다. 가장 널리 알려진 전도성 고분자에는 Poly(pyrrole)과 Poly(aniline)을 들 수가 있다. 이들 고분자는 전도성의 증가를 위해서 Hexafluorophosphate(PF<sub>6</sub><sup>-</sup>)나 P-Toluenesulfonate

**Table 7.** Solvent Dehydration using PPy-PF Membrane

Organic	Temp. (°C)	Water content (wt.%)	$\alpha$ Water organic	Flux (g/m <sup>2</sup> hr)
Ethanol	57.5	5	14.9	443.1
Ethanol	57.5	10	11.5	632.5
IPA	38.5	5	19.9	71.7
IPA	38.5	10	24.1	122.3
IPA	57.5	5	15.5	157.9
IPA	57.5	10	12.1	303.8
MEK	57.5	5	8.1	463.3
MEK	57.5	10	56.7	686.4

**Table 8.** Methanol Removal from Some Organic Solvents using PPy-PF Membrane

2nd Organic	Temp. (°C)	MeOH content (wt.%)	$\alpha$ MeOH organic	Flux (g/m <sup>2</sup> hr)
Toluene	57.5	5	5.90	240
Toluene	57.5	10	4.34	290
n-Heptane	57.5	5	1.46	135
IPA	57.5	5	2.1	3.6
IPA	57.5	10	2.0	4.1

(CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>)과 같은 음이온들로 Doping을 시킨다. 따라서 제조된 전도성 고분자는 극성을 띠게되고 극성/비극성 혼합물 분리에 효과적이다. 아래 Table 8과 9는

Hexafluorophosphate로 Doping이 된 Poly (pyrrole) 복합막을 이용한 투과증발 결과이다[37].

#### 4.5. 고분자 블렌드

공유결합으로 서로 결합되지 않은 두 고분자간의 혼합물을 고분자 블렌드라 하며 여기에는 호모지니어스(Homogeneous) 블렌드와 헤테로지니어스(Heterogeneous) 블렌드가 있다. 일반적으로 호모지니어스 블렌드는 두 고분자가 분자수준까지 서로 섞이는 경우

를 말하고 헤테로지니어스 블렌드는 현격한 상분리를 나타내는 경우를 말한다. 분리막 제조에서 주로 사용되는 고분자 블렌드는 호모지니어스 블렌드이며 헤테로지니어스 블렌드경우는 분리막의 기계적 강도가 좋지 않으므로 사용되지 않는다. 분리막 제조에 있어서 고분자 블렌드를 하는 경우에는 분리막의 Hydrophilicity나 Hydrophobicity를 조절하기 위해서 Hydrophilic한 고분자를 Hydrophobic 고분자와 Blending을 하거나 혹은 섞이는 두 고분자 각각의 장점을 이용하기 위해

**Table 9.** Selectivity and Flux of Polymer Blend for the Dehydration of Various Aqueous, Organic Mixtures by Pervaporation[38-40]

Polymer Blend	Mixture(A/B)	Feed (wt.% of A)	$\alpha_{A/B}$	Flux (kg/m <sup>2</sup> hr)	Temp (°C)
Nylon 6-PAA	Water/Acetic acid	24.5	69.5	0.045	15
Nylon 6-PAA	Water/Acetic acid	8.7	82.3	0.005	15
PVA/PVP	Water/Acetic acid	10	2.8	0.80	25
PVA/PAA	Water/Acetic acid	10	17.5	0.30	25
PVA/PHC	Water/Acetic acid	10	33.9	0.14	25
PVA/PEI	Water/Acetic acid	10	2.0	1.40	25
PAN/PVP	Water/Dioxane	18.4	12.5	0.79	-
PS/PS-co-MA	Water/Formaldehyde	63	>10	-	25

PAA: Poly(acrylic acid), PVA: Poly(vinylalcohol), PVP: Poly(n-vinyl-2-pyrrolidone), PHC: Poly(hydroxylcarboxylate), PEI: Poly(ethyleneimine), PS: Poly(styrene), PAN: Poly(acrylonitrile), PS-co-MA: Poly(styrene-co-methacrylic acid)

**Table 10.** Selectivity and Flux Data of Grafted Poly(tetrafluoroethylene)(PTFE), Poly(vinylfluoride)(PVF), Poly(vinylidene fluoride)(PVDF) and Poly(vinylalcohol (PVA) Membranes for the Dehydration of Various Organic Solvents[41,42]

Grafted Polymer	Organic liquid(B)	Feed (wt.%H <sub>2</sub> O)	$\alpha_{H_2O/B}$	Flux (Kg/m <sup>2</sup> hr)	Thickness ( $\mu$ m)	Temp. (°C)
PTFE-P4VP	i-Propanol	16.4	4.3	0.77	17	20
PTFE-PVP	i-Propanol	12.2	8.9	0.85	12	25
PTFE-PVP	t-Butanol	11.8	41	0.35	12	25
PTFE-P4VP	Dioxane	29.3	5.5	0.53	55	20
PTFE-P4VP	Dioxane	29.3	12	1.00	55	55
PTFE-PVP	Dioxane	18.4	18.1	1.33	12	25
PVF-AAC-K+	Ethanol	20	156	4.7	10-50	70
PVF-PVP	Ethanol	20	7	1.0	10-50	70
PVDF-P4VP	Ethanol	20	9	0.2	10-50	70
PVA-AAC	Methanol	48.5	21	0.46	30	31
PVA-Methacrylic acid	Methanol	48.5	19	0.27	30	30



서 Blending을 하는 경우가 일반적이다. Table 10은 투과증발법에 사용된 Polymer blend의 결과들이 나와 있다.

#### 4.6. 공중합체

공중합체라는 것은 여러 가지 방법에 의해서 서로 다른 두 개이상의 단량체(Monomer)로 형성된 고분자를 말하며, 여기에는 Random copolymer, Block copolymer 그리고 Graft copolymer가 있다. 이들 세 가지 공중합체는 두가지 이상의 단량체가 고분자를 형성함에 있어서 그들의 배열 및 위치에 따른 분류이다. 이들중 분리막 제조에 가장 널리 사용되는 공중합체는 Graft copolymer이며 이는 기존의 상업화된 고분자를 개질하기에 가장 적합한 방법이기 때문이다. Graft copolymer를 제조하는데 가장 흔히 쓰이는 방법으로는 Irradiation 방법과 Plasma 방법을 들 수가 있다. Irradiation 방법으로 제조된 Graft copolymer에는 PTFE, PVF, PVDF에 PVP를 Grafting 시킨 것과 PVF 혹은 PVA에 Methacrylic acid 나 Acrylic Acid를 Grafting 시킨것들이 있으며 이들의 투과증발 결과는 Table 10에 나타나 있다.

#### 참 고 문 헌

- L. Kahlenberg, J. Phys. Chem., **10**, 141 (1906)
- P.A. Kober, J. Am. Chem. Soc., **39**, 944 (1917)
- E. G. Heisler, A.S. Hunter, J. Siciliano and R. H. Treadway, Science, **124**, 77 (1956)
- R. C. Binning and J.M. Stuckey USP 2,958,657 (1960)
- R. C. Binning J. F. Jennings, and E. C. Martin, USP 3,035,060 (1962)
- A. S. Michaels, R. F. Baddour, H. J. Bixler and C. Y. Choo, Ind. Eng. Chem. Process Des. Div., **1**, 14 (1962)
- P. Aptel, N.Challard, J. Cuny and J. Neel, J. Membr. Sci., **1**, 271 (1976)
- H. E. A. Brusckhe, German Pat. DE3 220 570 A1 (1983)
- J. P. Brun, G. Bulvestre, A. Kergreis and m. Guillou, J. Appl. Polym. Sci., **18**, 1663 (1974)
- J. P. Brun, C. Larchet, G. Bulvestre and B. Auclair, J. Membr. Sci., **25**, 55(1985)
- C. Larchet, J. P. Brun and M. Guillou, J. Membr. Sci., **15**, 81 (1983)
- F. W. Greenlaw, W. D. Prince and R. A. Thompson, J. Membr. Sci., **2**, 141(1977)
- F. W. Greenlaw, R. A. Shelden and E.V. Thompson, J. Membr. Sci., **2**, 233(1977)
- J. W. F. Spitzen Ph.D. Thesis, University of Twente, Enschede (1988) pp. 11-45
- R. W. Tock and J. Y Cheung, Sep. Sci., **9** (5) 361 (1974)
- F. P. Mc Candless, J. Membr. Sci., **4**, 229 (1978)
- S. Yamada and T. Hamaya, J. Membr. Sci., **17**, 125 (1984)
- M. Fels, AICHE Symposium Series, **68** (120) 49 (1972)
- W. Featherstone and T. Cox, Proc. Des. & Dev., **16**, 817 (1971)
- M. Hirata, T. Ishikawa, S. Kobayashi, N. Ito and T. Yoshida, Jpn. Pat. 77,111,888 (1977)
- J. Stelmaszek and E.Nagy, Europe-Japan Congress on Membranes and Membrane Processes, Stresa, Italy, 18-22 June 1984
- R. Chiang and E. Perry, USP. 3,950,247 (1976)
- M. V. H. Mulder, J. Oude Hendrikman, H. Hegeman and C.A. Smolders, J. Membr. Sci., **16**, 269 (1983)
- H. Eustache and G. Histi, J. Membr. Sci., **8**, 105 (1981)
- I. Cabasso and Z.H. Liu, J. Membr. Sci., **42**, 101 (1985)
- I Cabasso et al., J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. **33**, 577 (1985)
- J. G. Jegal, J. H. Kim, Y. I Park and K.H Lee J. Appl. Polym. Sci., **54**, 65 (1994)
- J. G. Jegal and K.H. Lee, J. Appl. Polym. Sci., **60**, 1177 (1996)
- J. G. Jegal and K.H. Lee, J. Appl. Polym. Sci., **61**, 389 (1996)
- GFT. Patent applied for in Japan, Showa 59-109204 (1984)
- S. Sakohara, Y. Maekawa, Y. Takeishi and M. Asaeda, J. Chem. Eng. Jpn. **25**, 598, (1992)
- C. E. Reineke, J.A. Jagodzinski and K.R. Den-slow, J. Membr. Sci., **32**, 207(1987)
- H. Karakane, M.Tsuyumoto, Y. Maeda and Z. Honda, J. Appl. Poly. Sci., **42**, 3229 (1991)

34. A. Mochizuki, Y. Sato, H. Ogawara and S. Yamashita, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 3375, (1989)
35. K. Okamoto, N. Tanihara, H. Watanabe, K. Tanaka, H. Kita, A. Nakamura, Y. Kusuki and K. Nakagawa, *J. Membr. Sci.*, **68**, 53 (1992)
36. H. Kita, K. Tanaka and K. Okamoto, *Proceedings of the 1990 International Congress on Membranes and Membrane Processed (ICOM'90)*, 1328 (1990)
37. M. Zhou, M. Persin, W. Kujawski and J. Sarazin, *Proceedings of Seventh International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry, Reno, Nevada, USA*, 193 (1995)
38. R. Y. M. Huang, Y. Xu, Y. Jin, and C. Lipski, in: R. Bakikishe (Ed.), *Proceedings of the Second International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry, San Antonio, USA*, 225 (1987)
39. T. Q. Nguyen, A. Essamri, R. Clement and J. Neel, *Macromol. Chem.*, **188**, 1973 (1987)
40. T. Q. Nguyen, L. Le Blanc and J. Neel, *J. Membr. Sci.*, **22**, 245 (1985)
41. P. Aptel, J. Cuny, J. Jozefonwicz, G. Morel and J. Neel, *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 1061 (1972)
42. G. Ellighorst, A. Niemoller, H. Scholz, M.Scholz and H. Steinhäuser, in: R. Bakikishe (Ed.), *Proceedings of the Second International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry, San Antonio, USA*, 79(1987)