

고농축에멀션중합방법을 이용한 분리막제조와 선택적 흡수성 연구

박 준 서

안성산업대학교 화학공학과
(1996년 8월 9일 접수, 1996년 12월 23일 채택)

Preparation of Hydrophilic-Hydrophobic Composites by A Concentrated Emulsion Polymerization Method and Their Permselectivity to Mixture of Water-Ethanol

Jun-Seo Park

Dept. of Chem. Eng., Ansung National Univ., Ansung 456-749, Korea
(Received August 9, 1996, Accepted December 23, 1996)

요 약 : 고농축에멀션중합방법을 이용하여 친수성-친유성 고분자복합소재를 합성하였다. w/o 형태의 고농축에멀션의 연속상은 styrene이며, 분산상은 수용성 acrylamide용액으로 분산상의 부피분율이 0.74 이상이다. 중합온도에서 에멀션의 안정성에 미치는 주요 요인들로는 친유성액체와 친수성액체의 물리화학적 특성인 극성, pH, 이온세기 및 계면활성제의 종류와 농도가 있다. 친유성액체와 친수성액체 사이의 계면장력이나 친수성액체와 계면활성제 수용액사이의 계면장력에 있어 계면장력의 값이 큰 경우는 높은 에멀션의 안정성을 나타낸다. 계면활성제의 HLB가 3.0~9.0 경우와 계면활성제의 농도가 CMC가 이상에서 에멀션이 높은 안정성을 나타낸다. 전자현미경을 이용한 조사에 의하며 복합재료는 분산상의 polyacrylamide입자가 망상구조의 얇은 polystyrene필름에 의해 분리된 구조로 이루어져 있음을 보여주고 있다. 고농축에멀션에서부터 합성된 고분자복합재료막은 물-에탄올 혼합물에서 물에 대해서 높은 선택성을 나타내었으며, 또 에탄올의 농도가 증가할수록 막의 선택도는 증가하였으나 투과속도는 감소함을 나타내었다.

Abstract: In the w/o concentrated emulsion, the volume fraction of the dispersed is greater than 0.74 and the hydrophilic liquid is dispersed in the hydrophobic liquid of the continuous phase. The emulsion has the same appearance and behaviour as a gel. The polarity of the hydrophilic liquids and hydrophobic liquids, the pH and the ionic strength of the hydrophilic liquid are found to be important factors in the stability at the polymerization temperature such as 50°C. The lower the polarity of the hydrophobic liquid and the higher the polarity of the hydrophilic liquid, the more stable the emulsion. Electron microscopy studies of the hydrophilic-hydrophobic polymer composites show that the particles of polyacrylamide, the dispersed phase, are separated by the network of the thin film of polystyrene, the continuous phase. This hydrophilic-hydrophobic polymer composites show higher permselectivity to water in the mixture of water-ethanol. The pervaporation experiment shows that the selectivity of the membrane ranges between 4-40 and increases with increasing ethanol concentration in the feed. The rate of permeation decreases with increasing ethanol concentration in the feed.

1. 서 론

용액혼합물에 대해 선택적인 흡수성등의 특성을 나

타내는 고분자복합소재나 블렌드에 관해서 많은 연구와 응용이 되어 왔다[1-3]. 고분자복합소재가 이러한 특성을 갖게 된 것은 화학적으로 다른 구조를 갖은

고분자들의 혼합에 기인한다. 고분자복합재료를 제조하기 위해 많은 방법이 제안되었는데 화학적인 방법으로는 공중합이나 상호침투 고분자합성방법이 발표되었으며 물리적인 방법으로는 용융혼합방법이 있다 [4-6]. 이러한 제조방법을 이용하여 고분자복합재료 분리막을 합성하였으며 이러한 분리막은 물-알코올 혼합물의 분리에 활용되었다 [7-9]. 본 연구에서는 고농축에멀션중합방법을 이용하여 친수성-친유성 고분자복합재료를 합성하였다.

콜로이드를 이용한 고분자의 합성방법에서 에멀션의 안정성이 매우 중요하다. 에멀션의 안정성은 에멀션을 이루는 두 상들의 화학적인 특성과 함께 두 상 사이 계면에 존재하게 되는 계면활성제에 의해 생성된 계면필름의 특성에 의해 크게 영향을 받는다 [10, 11, 12]. 본 논문에서 연구되는 에멀션의 형태는 water가 분산상이 되고 oil이 연속상이 되는 water-in-oil (w/o) 형태이다. 고농축에멀션은 분산상의 부피의 분율이 0.74 이상으로 분산상을 구성하는 액적의 형태는 다면체 형태를 갖게 된다. 고농축에멀션은 젤 형태로 높은 점도를 갖으며 액체-액체 foam의 구조를 나타낸다 [10, 13, 14]. 고농축에멀션에서 분산상의 최소 부피의 분율은 0.01에 이르며, 계면의 안정성에 있어 중요한 역할을 하는 계면활성제는 연속상에 대부분이 용해되어 계면필름을 이룬다. 분산상과의 경계에 있는 계면활성제는 분자들이 일정한 방향으로 배향이 된 점탄성필름으로 존재한다. 서로 이웃하는 액적들에 의한 합체(coalescence)가 에멀션에 있어서 상분리의 원인이 되며 에멀션의 안정성은 벌크상(bulk phases)을 이루는 이러한 액적들의 합체를 막으려는 저항으로 정의할 수 있다 [15, 16]. 분산상인 액적들 사이에 있어 작은 액적입자들이 소멸하면서 큰 입자들이 더 커져가는 모세관현상인 소위 Ostward ripening 현상이 있다. 이러한 합체현상에서는 확산공정이 지배적이다 [16]. 분산상인 액적의 표면에서 계면활성제로 이루어진 계면필름은 에멀션의 상분리현상에 있어서 매우 중요한 역할을 수행한다 [17, 18].

본 연구의 목적은 고농축에멀션중합방법을 이용하여 친수성-친유성 고분자복합재료의 합성에 있으며 중합시 w/o 형태의 고농축에멀션의 안정성에 미치는 요인들과 합성된 고분자복합재료가 물-에탄올 혼합물에 대한 선택성에 관한 연구를 수행하였다. 먼저, 에멀션의 안정성에 미치는 요인에 대해서 연구를 다

음과 같이 진행한다. 첫째, 계면장력과 액체의 극성의 관계를 활용하여 극성이 에멀션의 안정성에 미치는 영향을 조사하였다. 종래의 에멀션의 안정성은 에멀션을 이루고 있는 두 상에서 한 상의 친유성이 클수록 또 다른 상의 친수성이 클수록 에멀션의 안정성이 커진다는 것을 나타낸다. 이것은 친유성과 친수성 상들사이의 상호작용이나 혹은 확산이 작기 때문으로 이것에 의해서 두 상들사이의 계면자유에너지는 증가된다. 이것은 계면활성제가 없는 상태에서 두 상들사이의 계면자유에너지가 클 때 고농축에멀션의 안정성이 크게 된다. 친유성액체의 극성과 함께 친수성액체의 pH와 이온세기 등이 에멀션의 안정성에 미치는 효과를 연구하였다. 둘째, 에멀션의 생성과 안정성에 지대한 영향을 미치는 계면활성제와 그 농도에 따른 영향을 조사하였다. 이외에 고농축에멀션의 안정성에 영향을 미치는 온도에 따른 영향을 조사하였다. w/o 고농축에멀션의 안정성에 대한 연구와 함께 친수성액체로 acrylamide 수용액을 그리고 친유성액체로 styrene을 사용하고 이 화합물에 적절한 개시제를 첨가하여 고농축에멀션을 만든다. 이 에멀션을 적당한 온도에서 가열하여 친수성-친유성 고분자복합막을 합성하고 물-에탄올 혼합물에서 이 복합막에 대한 선택성과 투과성실험을 수행하였다.

2. 실험

2.1. 시약

Acrylamide(Aldrich)는 아세톤에서 재결정하여 사용하였으며 styrene(Aldrich)은 과량의 NaOH수용액으로 씻어내고 진공 정제한 후 사용하였다. 실험에 사용된 유기용매와 계면활성제는 정제없이 사용하였다. 사용된 화합물로는 methanol, ethanol, toluene, benzene, nitrobenzene, divinylbenzene, methyl methacrylate, n-butyl methacrylate, 2-hydroxyl ethylacrylate, acrylic acid 그리고 styrenesulfonic acid salt를 Aldrich로부터 구입하였다. 계면활성제로는 Span 20(sorbitane monolaurate), Span 40(sorbitane monopalmitate), Span 80(sorbitane monooleate), Span 85(sorbitane trioleate), Tween 20(polyoxyethylene(20) sorbitane laurate) 그리고 Tween 60(polyoxyethylene(20) sorbitane monosterate)는 Fluke로부터 구매하였으며 더 이상 정제 없이 사용하였다. 개시제로는 azobisisobutyronitrile(AIBN, Al-

fa)와 potassium persulfate(Aldrich)가 있으며 methanol에 재결정한 후 사용하였다. 물은 탈이온화한 후 증류하여 사용하였다.

2.2. 고농축에멀션의 제조와 친수성-친유성 복합분리막의 제조

고농축에멀션의 제조는 먼저, 적당한 계면활성제가 포함된 연속상인 친유성액체(4g)를 기계식 교반기와 부가칼대기가 부착된 3구플라스크에 넣는다. 분산상인 친수성액체(30g)를 부가칼대기에 넣고 격렬한 교반하에서 한 방울씩 플라스크에 투입시킨다. 이 과정은 상온에서 이루어진다. 계면활성제는 에멀션을 제조하기전에 연속상인 친유성 액체에 용해시킨다.

복합재료막의 제조는 다음과 같이 한다. 연속상으로는 4g의 styrene과 divinyl benzene의 혼합물(8/2, 중량비)에 개시제인 AIBN(0.01g/g 단량체)과 계면활성제로 Span 80(sorbitane monooleate(1ml))을 넣고, 분산상으로는 개시제인 potassium persulfate(0.02g/g acrylamide)가 용해된 30g의 acrylamide 수용액(10wt%)으로하여 제조된 고농축에멀션을 50℃에서 24시간 합성시킨다. 고분자복합막은 이형제가 표면에 처리된 두 개의 유리판 사이에 고농축에멀션을 넣고 온도가 50℃로 균일하게 조절되는 강제순환 오븐에 넣어 제조한다. 선택성 분리실험시 사용되는 막의 두께는 200 μ m이며 크기는 직경이 6cm인 것을 사용한다.

2.3. 고농축에멀션의 안정성의 평가

상온에서 제조된 에멀션을 원심분리용 실험관에 넣고 원심분리기를 사용하여 1,500rpm에서 1분 정도 회전하여 에멀션 내부에 있는 기포를 제거한 후 무게를 측정한다. 이 에멀션을 50℃로 온도가 조정되는 수조에 24시간 넣고 에멀션에서 분리되는 벌크상을 분리한 후 무게를 측정한다.

2.4. 계면장력의 측정

Drop weight method를 이용하여 계면장력을 측정한다[19]. 이 때 액체의 비중은 Mohr's mechanical balance(Fisher Science)를 이용하여 측정한다. 계면장력의 측정은 상온에서 수행하였다.

2.5. 흡수성 실험과 투과증발 실험

고분자복합재료의 막을 물, 에탄올, 그리고 물-에

탄올 혼합물에서 팽윤도실험과 혼합물에 대한 선택적 흡수성을 평가한다. 복합막은 80℃에서 4일 동안 진공오븐에서 건조를 시킨 후 용액에 시간별로 함침시킨다. 팽윤도실험의 경우에는 무게의 변화가 더 이상 일어나지 않은 3일까지 함침을 시킨다. 건조시 분리막은 80℃에서 2일 동안 진공에서 건조한다.

물-에탄올의 투과증발 실험은 본 연구 앞서 진행된 투과증발실험에서 고안된 투과증발셀을 이용하였다[20]. 분리하고자 하는 용액을 온도조정이 되고 혼합이 되는 분리셀의 상층부에 넣고 셀의 하층부는 진공 처리한다. 분리막을 통하여 분리된 증기는 액체질소로 냉각되는 냉각장치에서 회수하여 기체크로마토그래피(Varian 3700)로 분석하였다. 이 기체크로마토그래피에는 열전도검출기가 설치되어 있으며 칼럼은 Porapak Q칼럼이고 칼럼의 온도는 150℃이다. 헬륨 기체가 운반기체로 사용되었다.

선택도 $\alpha_{w,E}$

$$\alpha_{w,E} = \frac{W_w^p W_E^f}{W_w^f W_E^p}$$

여기서 W_w^f , W_E^f , W_w^p 그리고 W_E^p 는 각각 투과 전과 투과후 물질의 조성에서 물과 에탄올의 중량분율을 나타낸다.

2.6. 전자현미경 분석

합성된 고분자를 -120℃로 냉각한 다음 Ultramicrotome(Reichert-Jung 43-E, Cambridge Instruments)으로 시료를 약 900Å으로 cutting한 후 진공에서 건조한다. 시료를 Carbon으로 Coating한 후 전자현미경(Hitachi HS-8, Hitachi Instruments)으로 사진촬영을 한다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 고농축에멀션의 안정성에 미치는 친유성액체의 극성 영향

물과 친유성액체를 분산상과 연속상으로 하고 계면활성제로 Span 80으로 제조된 에멀션의 안정성과 계면장력의 관계를 Fig. 1에 나타내었다. 실험결과로 볼 때 고농축에멀션은 물과 친유성액체와의 계면장력의 크기가 클수록 안정하여진다. 즉 에멀션의 안정성은 친유성액체의 극성이 증대될수록 감소됨을 보여주고 있다. 여기서 에멀션의 안정성은 에멀션의 분산상

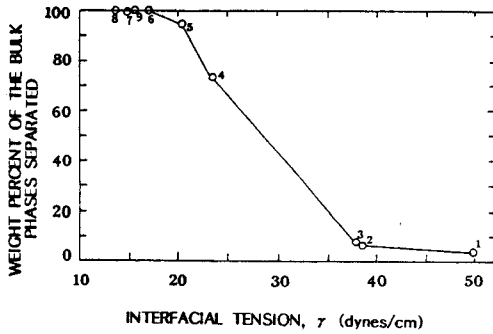


Fig. 1. Weight percent of bulk phases separated from the concentrated emulsions at 50°C and 24 hours and the interfacial tension between hydrophobic liquid and water at room temperature. The concentrated emulsions were prepared by employing water as dispersed phase, hydrophobic liquid as continuous phase, and Span 80(0.25 mol/l styrene) as surfactant. The hydrophobic liquids were decane(1), ethyl benzene(2), styrene(3), n-butyl methacrylate(4), butyl acrylate(5), ethyl methacrylate(6), vinyl acetate(7), ethyl acrylate(8), and methyl methacrylate(9), respectively.

의 파괴에 의해 생성된 벌크상의 양으로 나타내었으며 이것은 작은 액적들이 큰 액적으로 되는 모세관현상으로 설명할수 있다. 이러한 현상은 기체-액체 foam에서 많이 관측되는 Ostward ripening현상이다 [17, 18].

3.2. 고농축에멀션의 안정성에 미치는 친수성액체의 극성영향

3.2.1. pH의 영향

친수성액체인 acrylic acid 수용액을 연속상으로 하여 고농축에멀션을 제조하여 그 안정성을 평가하였다(Fig. 2). 수용액의 acrylic acid(농도, 0.94 mol/l water)를 NaOH수용액으로 중화시켜서 pH의 값이 이멀션의 안정성에 미치는 영향을 조사하였다. 수용액에서 pH의 값이 증가되고 pH의 값이 7이 될 때까지 계면장력이 증가한다. 이 친수성액체를 사용하여 만든 에멀션의 안정성을 평가한 결과 친수성액체가 pH가 7에서 작을수록 불안정하였다. 이것은 친수성액체에서 산성의 증대는 계면의 불안정을 초래하였고

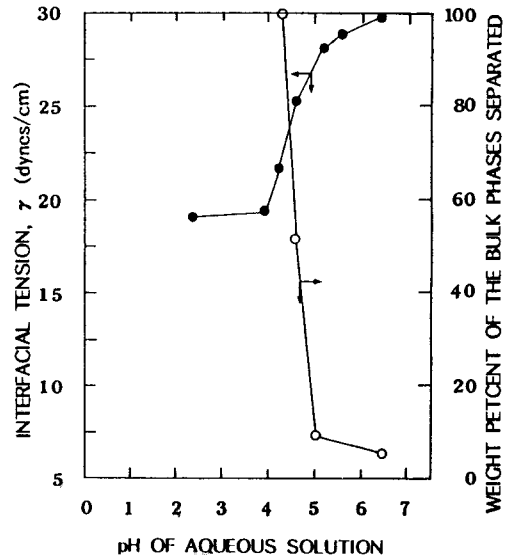


Fig. 2. Weight percent of bulk phases separated from the concentrated emulsion at 50°C and for 24 hours and the interfacial tension between styrene and aqueous acrylic acid solution at 25°C plotted against the pH of the aqueous acrylic acid solution. The concentrated emulsions were prepared by employing aqueous acrylic acid solution as dispersed phase, styrene as continuous phase, and Span 80(0.25 mol/l styrene). \circ and \bullet denote the emulsion stability and interfacial tensions, respectively.

이것은 계면장력의 감소와 에멀션의 불안정으로 나타났다. Fig. 2의 실험결과는 acrylic acid와 NaOH와의 산염기의 중화 반응으로 친수성액체가 sodium acrylate의 수용액이 된 경우로써 아주 안정된 에멀션이 형성되는 것을 보여주고 있다.

Fig. 3은 NaCl 수용액의 농도에 따른 계면장력과 고농축에멀션의 안정성에 대한 관계를 나타내고 있다. NaCl 수용액과 styrene사이의 계면장력은 수용액에서 NaCl의 농도와 증대되어도 계면장력의 큰 변화를 보이지 않고 있다. 수용액에서 NaCl의 농도가 증가하여도 에멀션이 안정함을 보여주고 있다.

3.2.2. 친수성 단량체의 종류와 농도에 따른 영향

친수성-친유성 고분자재료합성시 친수성상에는 물

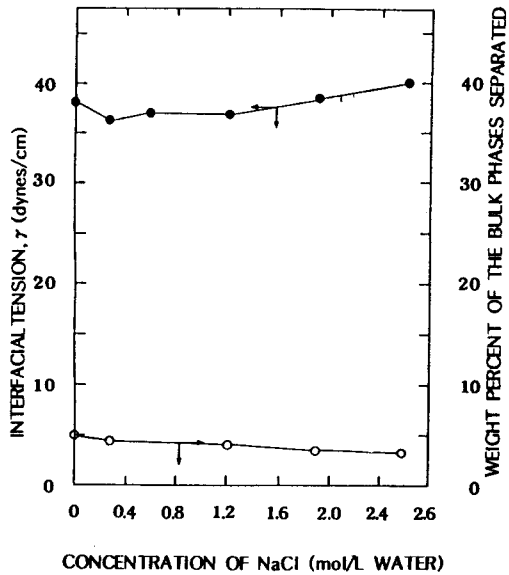


Fig. 3. Weight percent of bulk phases separated from the concentrated emulsion at 50°C and for 24 hours and the interfacial tension between styrene and aqueous NaCl solution at 25°C plotted against the concentration of aqueous NaCl solution. The concentrated emulsions were prepared employing aqueous NaCl solution as dispersed phase, styrene as continuous phase, and Span 80(0.25 mol/l styrene) as surfactant. The volume fraction of the dispersed phase was 0.9. ○ and ● denote the emulsion stability and interfacial tension, respectively.

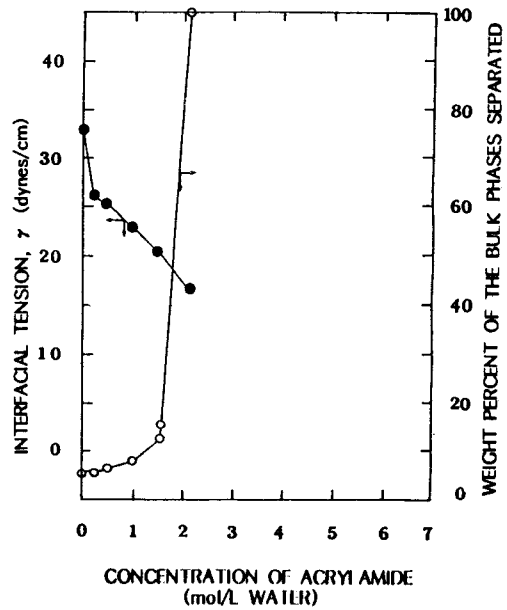


Fig. 4. Weight percent of bulk phases separated from the concentrated emulsion at 50°C and 24 hours and the interfacial tension between styrene and aqueous acrylamide solution at 25°C plotted against the concentration of aqueous acrylamide solution. The concentrated emulsion were prepared by employing aqueous acrylamide solution as dispersed phase, styrene as continuous phase. ○ and ● denote the emulsion stability and interfacial tension, respectively.

대신 수용성 단량체용액을 적당한 개시제와 함께 사용하여 에멀선을 제조하였다. 수용성 단량체로 acrylamide, 2-hydroxyethyl methacrylate 그리고 styrenesulfonic acid salt을 이용하여 친수성 수용액을 만든 후 농도별로 styrene과의 계면장력과 에멀선의 안정성에 관하여 조사하였다. Fig. 4는 acrylamide의 수용액과 styrene 사이의 계면장력과 고농축에멀선의 안정성에 대한 실험결과이며 Fig. 5는 수용성 단량체인 2-hydroxyethyl methacrylate를 사용하여 측정된 계면장력과 에멀선의 안정성에 대한 실험결과이다. Fig. 4와 Fig. 5의 실험결과로 보면 친수성 상에서 수용성 단량체농도 증가에 따라 친수성상과 styrene

인 친유성상사이의 계면장력의 급속한 감소를 나타낸다. 이것은 친수성상에서 극성감소가 일어나는 것을 의미한다. 친수성의 극성 감소는 이러한 친수성의 액체와 친유성상으로 이루어진 고농축에멀선의 안정성의 저하로 나타나고 있다. Fig. 6은 수용성 단량체로 styrenesulfonic acid salt를 사용하여 에멀선의 안정성을 실험한 결과이다. 친유성상인 styrene과 친수성상인 styrenesulfonic acid salt 수용액사이의 계면장력은 단량체의 농도가 증가함에 따라 초기에 급격한 계면장력의 감소는 관측되었으나 대체로 계면장력은 농도에 따라 완만한 감소를 보인다. 계면장력과 친수성상에서 단량체농도와와의 관계는 Fig. 4와 Fig. 5에서 경우 보다는 Fig. 3의 경우와 비슷하다. 친수성상

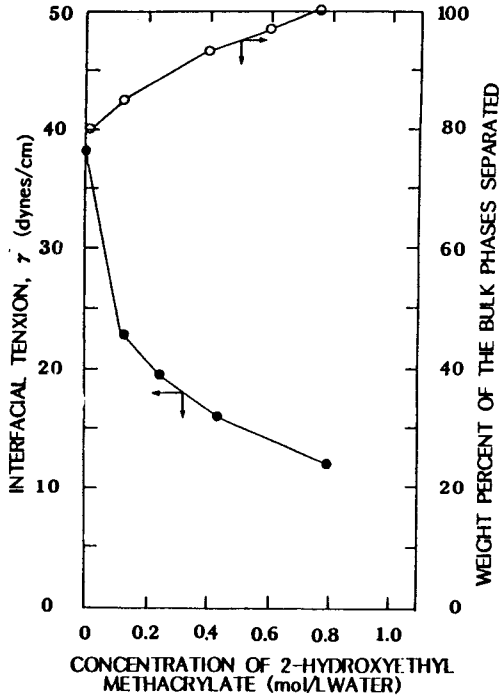


Fig. 5. Weight percent of bulk phases separated from the concentrated emulsion at 50°C and 24 hours and the interfacial tension between styrene and aqueous 2-hydroxyethyl methacrylate plotted against the concentration of aqueous 2-hydroxyl methacrylate solution. The concentrated emulsions were prepared by employing aqueous 2-hydroxyethyl methacrylate solution as dispersed phase, styrene as continuous phase. ○ and ● denote the emulsion stability and interfacial tension, respectively.

에서 단량체인 salt의 농도가 증가하여도 친수성상과 친유성상사이의 계면장력에 큰 변화가 없는데 이것은 단량체의 농도증가는 친수성 액체의 극성에는 큰 변화가 없음을 보여주고 있고 단량체의 농도가 증가하여도 에멀션의 안정성에는 급격한 변화를 보이지 않는다.

3. 4. 고농축에멀션의 안정성에 미치는 계면활성제의 종류와 농도의 영향

Table 1은 계면활성제의 종류가 고농축에멀션의

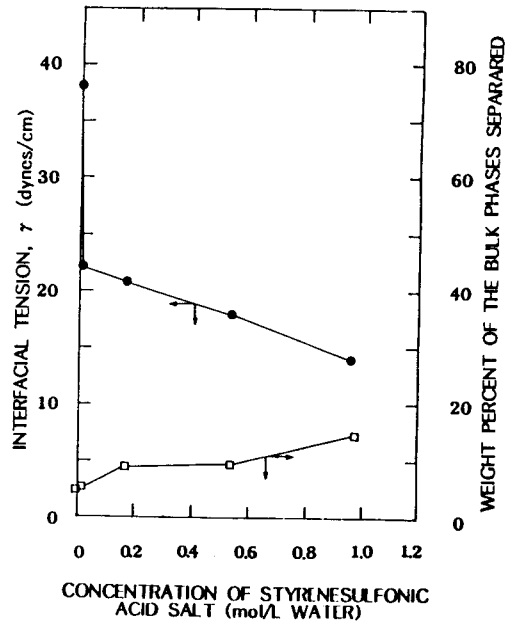


Fig. 6. Weight percent of bulk phases separated from the concentrated emulsion at 50°C and 24 hours and the interfacial tension between styrene and aqueous styrenesulfonic acid salt solution plotted against the concentration of aqueous styrenesulfonic acid salt solution. The concentrated emulsions were prepared by employing aqueous styrenesulfonic acid salt solution as dispersed phase and styrene as continuous phase. □ and ● denote the emulsion stability and interfacial tension, respectively.

안정성에 미치는 것을 나타내었다. w/o형태의 고농축에멀션의 제조를 위해서는 계면활성제가 친유성상에 용해되는 즉 Hydrophilic-Lipophilic Balance (HLB)가 낮은 계면활성제가 필요하다. 그러나 계면활성제의 HLB가 너무 낮은 값을 갖은 경우 상온에서 에멀션은 제조가 되나 이멀션의 안정성은 매우 낮다. Tween 60과 Tween 20같은 HLB가 큰 계면활성제는 oil에 불용성이어서 연속상에 용해되지 않으며 상온에서 고농축에멀션을 생성시키지 않는다. Fig. 7은 styrene을 연속상으로 하고 물을 분산상으로 하고 적절한 계면활성제 농도에 따라 에멀션을 만들었을 때 에멀션의 형성과 안정성에 대해 연구한 실험결

Table 1. Effect of the HLB of the Surfactant on the Stability of the Concentrated Emulsions

Surfactant; HLB Value	Weight fraction of the bulk phases separated from the concentrated emulsion*
Sorbitan trioleate(Span 85) ; 1.5	1.000
Sorbitan monooleate(Span 80) ; 4.3	0.049
Sorbitan monopalmitate(Span 40) ; 6.7	0.043
Sorbitane monolaurate(Span 20) ; 5.6	0.056
Polyoxyethylene(20) sorbitane monostearate (Tween 60) ; 14.9	No emulsion formed.
Polyoxyethylene(20) sorbitane laurate(Tween 20) ; 16.6	No emulsion formed.

* The concentrated emulsions were prepared by employing styrene as continuous phase and water as dispersed phase. The stability experiments were conducted by heating the emulsion at 50 °C and for 24 hours.

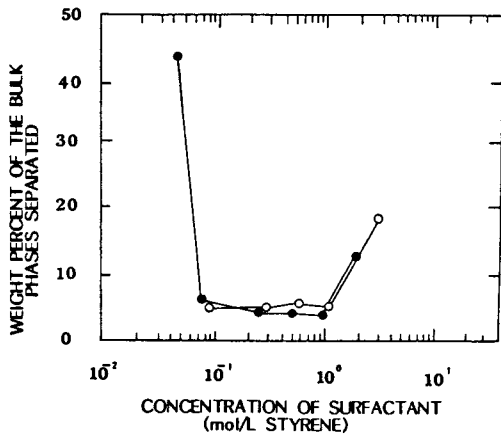


Fig. 7. Weight percent of bulk phases separated from the concentrated emulsion at 50 °C and for 24 hours plotted against the concentration of surfactant in styrene. ○ and ● denote Span 80 and Span 20, respectively.

과이다. 고농축에멀션은 계면활성제의 농도가 너무 낮은 경우와 높은 경우에서 에멀션이 생성되지 않았다. 특히 계면활성제의 농도가 높은 경우에는 계면활성제에 의해서 연속상의 점도가 아주 높아지게 되고 에멀션 제조시 소량씩 첨가되는 분산상이 에멀션내부로 합쳐지지 않아서 에멀션이 형성되지 않는다. Fig. 8은 계면활성제의 농도에 따라 제조된 에멀션의 안정성과 물과 계면활성제의 농도에 따라 측정된 계면장력의 관계를 나타낸다. 연속상에 존재하는 계면활성제의 농도가 증가함에 따라서 계면장력의 값이 급격히 변화하는 변곡점이 나타난다. 이점을 소위 Critical Micelle Concentration (CMC)라고 하는데 많은

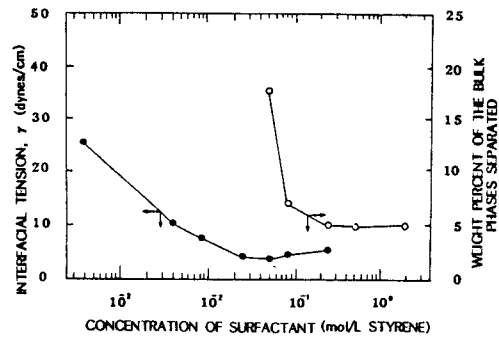


Fig. 8. Weight percent of bulk phases separated from the concentrated emulsion at 50 °C and 24 hours and the interfacial tension between water and a solution of Span 80 in styrene plotted against the concentration of Span 80 in styrene. The concentrated emulsions were prepared by employing water as dispersed phase, styrene as continuous phase. ○ and ● denote the emulsion stability and interfacial tension, respectively.

계면활성제의 aggregates, 즉 micelles이 생성되는 농도이다. Fig. 8은 CMC를 전후하여 에멀션의 안정성이 크게 변화함을 보여준다. 계면활성제의 농도가 CMC 이상에서 계면장력은 일정한데 이것은 계면활성제분자가 계면에서 단량체 형태로 흡착이 일어나고 계면장력의 감소에 기여한다. CMC 이상에서 존재하는 과도한 계면활성제는 단지 Micelles의 형태로 존재하고 계면장력을 감소시키지 않는다. 계면에서 과도한 계면활성제의 존재는 연속상의 점도를 증대시켜 에멀션 제조시 에멀션생성을 어렵게 한다.

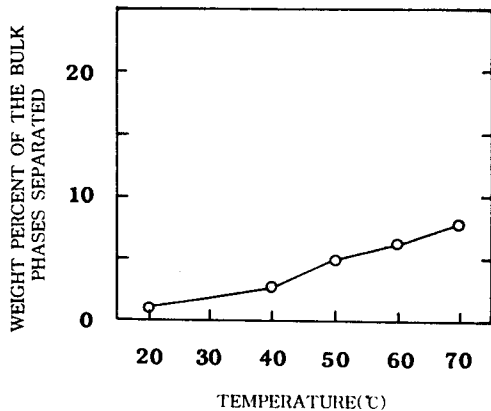


Fig. 9. Weight percent of bulk phases separated from the concentrated emulsion at 50°C and 24 hours against temperature. The concentrated emulsions were prepared by employing water as dispersed phase, styrene as continuous phase.

3. 6. 고농축에멀션의 안정성에 미치는 온도의 영향

Fig. 9는 온도변화에 따른 고농축에멀션의 안정성을 평가한 실험결과이다. 온도가 증가함에 따라서 에멀션이 불안정하여짐을 보여주고 있다. 온도가 증가함에 따라서 연속상인 친유성 액체와 분산상인 친수성 액체사이의 상호용해도가 증가하게 되어 계면장력이 감소된다. 또 연속상에 있는 계면활성제의 용해도가 변화하여 계면활성제에 의해 형성된 계면막은 분산상에서 용해도가 증대가 되어 계면활성제 분자가 연속상에서부터 분산상으로 이동한다. 따라서 연속상에 있는 계면막의 기계적 강도가 감소하여 에멀션의 안정성을 감소시킨다.

3. 7. 친수성-친유성 고분자복합재료 합성과 구조분석

친수성-친유성 고분자복합재료는 고농축에멀션으로부터 합성을 할 수 있었다. 이 때 에멀션제조에 있어 친수성 액체 대신 친수성 단량체와 수용성 개시제를 사용하고 친유성액체에서는 친유성 단량체와 Oil에 용해하는 개시제를 사용하였다. 분산상을 수용성 단량체로 하고 연속상을 친유성 단량체로하여 합성한 친수성-친유성 고분자복합소재는 기계적 강도가 우수하지 않은데, 연속상 혹은 연속상과 분산상에 있는 단량체에 소량의 가교제를 첨가하여 복합소재의 강도



Fig. 10. Transmission electron micrograph of hydrophilic-hydrophobic polymer composite. This composite was prepared synthesizing the concentrated emulsion which was prepared by employing aqueous acrylamide solution as dispersed phase, styrene as continuous phase, and Span 80(0.25 mol/l styrene) as surfactant. The amount of the dispersed phase was 30g(2g acrylamide/28g water) and that of the continuous phase 5g (4g of styrene and 1 g of divinylbenzene). The initiator of dispersed phase was potassium persulfate(0.01g/g acrylamide) and that of continuous phase AIBN(0.01g/g styrene).

를 증대시킬 수 있다. 전자현미경(Transmission Electron Microscope)을 사용하여 친수성-친유성 고분자복합재료의 내부의 미세구조를 관찰한 결과가 Fig. 10에 있다. 그림에서 검은 부분은 연속상(polystyrene)이며 흰부분은 polyacrylamide 입자가 얇은 필름형태의 polystyrene으로 된 망사구조에 의해 둘러싸여 있음을 볼 수 있다. 복합재료의 내부의 미세구

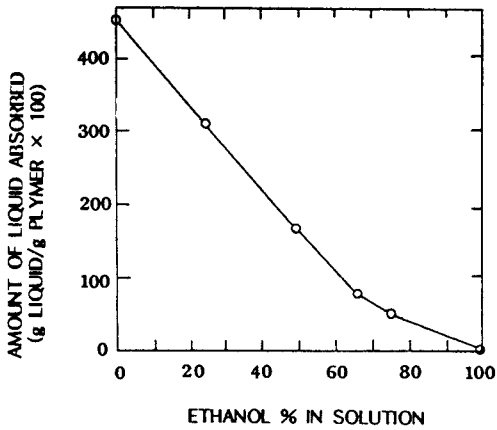


Fig. 11. Amount of liquid absorbed in the hydrophilic-hydrophobic polymer composite plotted against ethanol concentration. The composition of the composite are given in Fig. 9.

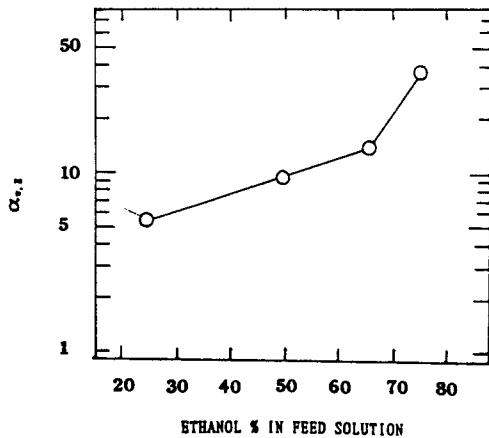


Fig. 12. Selectivity through the membrane against ethanol concentration in the feed. The composition of the composite membrane are given in Fig. 9.

조는 고농축에멀선이 중합과정에서 안정하여 에멀선의 파괴가 일어나지 않는다면 고농축에멀선의 미세구조를 조정함으로써 친수성-친유성 고분자복합재료의 구조를 변화시킬 수 있다. 그리고 Fig. 10은 판이한 화학구조를 갖고, 따라서 상용성이 없는 고분자들을 Sub-micron 크기로 혼합할 수 있음을 보여주고 있다.

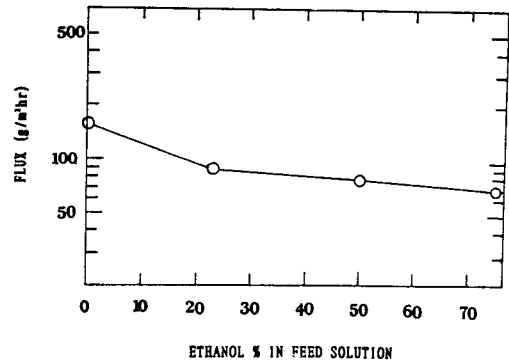


Fig. 13. Flux through the membrane against ethanol concentration in the feed. The composition of the composite membrane are given in Fig. 9.

3. 8. 친수성-친유성 고분자의 물-에탄올에 대한 선택성과 투과증발실험

Fig. 11은 친수성-친유성 고분자복합재료가 물-에탄올 혼합물에서 보이는 선택적 흡수도를 나타낸 것이다. 이 복합재료는 순수한 에탄올에서 흡수되는 에탄올의 양은 무시할 수 있음을 보여주고 있으며 순수한 물에서는 흡수도가 435%에 이르며 혼합물의 조성에 따라 흡수도는 차이를 보여주고 있다. 이러한 결과로 볼 때 친수성-친유성 고분자복합재료는 물-에탄올 혼합물에서 높은 선택성을 보여주고 있음을 나타낸다. Fig. 12는 투과증발 실험결과로 에탄올-물 혼합물에서 에탄올 농도에 따른 분리막의 선택도를 나타낸 것이다. 에탄올의 농도가 증가함에 따라서 선택도가 증가한다. Fig. 13은 에탄올-물 혼합물에서 에탄올농도에 따른 투과증발속도를 나타내고 있다. 에탄올의 농도가 증가함에 따라 투과속도는 감소함을 보여주고 있다.

4. 결 론

고농축에멀선중합방법을 이용하여 새로운 형태의 복합재료인 친수성-친유성 고분자복합재료를 합성하였다. 이 복합재료는 연속상으로 polystyrene의 얇은 필름이 망사형태로 분산상의 polyacrylamide입자를 분리하는 미세구조를 하고 있다. 친수성-친유성 고분자복합재료는 polyacrylamide가 차지하는 부피분율이 0.74 이상이 되며 이 복합재료의 내부구조는 고농

축에멀션을 w/o 고농축에멀션의 구조에서 출발한다. 중합과정에서 에멀션의 안정성에 크게 영향을 미치는 요인은 친수성액체와 친유성액체의 극성 그리고 계면활성제의 종류와 농도이다. 이외에 pH, 이온세기 그리고 온도등이 있다. 에멀션은 친수성액체와 친유성액체사이의 계면장력의 차이가 클 때 안정성이 크다. 계면활성제는 HLB가 대략 3.0에서 9.0까지 안정된 에멀션을 제조할 수 있고 계면활성제의 농도는 CMC 이하에서 에멀션은 불안정하나 CMC이상에서 안정된 에멀션이 형성된다. 전자현미경에 의한 친수성-친유성 고분자복합재료의 내부구조는 액체-액체 form의 구조를 보여주고 있어서 고농축에멀션의 구조를 변화시킴으로 복합재료의 구조를 변화시킬수 있다. 막의 형태로 제조된 복합재료는 물-에탄올 혼합물에서 물에 높은 선택성을 나타내고 투과증발실험결과 분리막은 물에 대해 선택도가 에탄올 농도 증가에 따라 증가한다.

감 사

본 논문은 학술진흥재단의 지원(1995)으로 진행된 것으로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. J. A. Manson and L. H. Sperling, "Polymer Blends and Composites", Plenum, New York (1976).
2. R. Paul and S. Newman, "Polymer Blends", I and II, Academic Press, New York(1978).
3. R. P. Sheldon, "Composite Polymeric Materials", Applied Science Publisher, London(1982).
4. M. A. J. Battaerd and T. W. Tregear, "Graft Copolymers", Interscience, New York(1967).
5. L. H. Sperling and D. W. Friedman, *J. Polym. Sci.*, A-2, **7**, 425(1969).
6. M. Matsuo, *Japan Plastics*, **2**, 6(1968).
7. P. Aptel, N. Challard, and J. Cuny, *J. Membr. Sci.*, **9**, 191(1981).
8. G. C. Tealdo, P. Canepa, and S. Munari, *J. Membr. Sci.*, **9**, 197(1981).
9. T. Hirotsu and S. Nakajima, *J. Appl. Polym. Sci.*, **36**, 177(1988).
10. K. J. Lissant, 'Emulsion and Emulsion Technology', Marcel Dekker, New York, **6**, Ch. 1(1974).
11. H. M. Princen, M. D. Arson, and J. C. Moser, *J. Colloid Interface Sci.*, **75**, 246(1980).
12. W. C. Griffin, "Emulsion", Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd Ed., **9**, John Wiley & Sons, New York(1981).
13. K. J. Lissant and K. G. Mayhan, *J. Colloid Interfaces Sci.*, **42**, 201(1973).
14. E. Ruckenstein and J. S. Park, *J. Polym. Sci., Part C, Polym. Lett.*, **26**, 529(1988).
15. W. I. Higuchi and J. Misra, *J. of Pharmaceutical Sci.*, **459**, 51(1962).
16. R. D. Vold and K. L. Mittal, *J. colloid and Interface Sci.*, **38**, 451(1972).
17. M. J. Rosen, "Surfactant and Interfacial Phenomena", 2nd Ed., New York(1989).
18. P. Becher, "Emulsions, Theory, and Practice", Reinhold Publishing Corp., New York(1965).
19. W. D. Harkins and F. E. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **41**, 499(1919).
20. J. S. Park and E. Ruckenstein, *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 453(1989).