

Poly (styrene-maleic anhydride)로 가교된 Poly (vinyl alcohol)막을 이용한 물/에탄올 수용액의 투과증발: 분리거동에 관한 연구

김 상 균[†] · 임 균 택 · 박 상 욱*

전남대학교 고분자공학과, *부산대학교 화학공학과
(1997년 7월 14일 접수, 1998년 4월 22일 채택)

Pervaporation of Water/ethanol Mixtures Using PVA Membranes Crosslinked with Poly (styrene-maleic anhydride): Study on the Separation Behavior

Sang-Gyun Kim[†], Gyun-Taek Lim, and Sang-Wook Park*

Dept. of Polymer Eng., Chonnam Nat'l Univ., Kwang-Ju 500-757, Korea

*Dept. of Chem. Eng., Pusan Nat'l Univ., Pusan 600-735, Korea

(Received July 14, 1997; accepted April 22, 1998)

요 약: 스티렌-무수말레인산 공중합체로 가교된 PVA막을 용액법으로 제조하였다. 투과증발공정에서 가교된 PVA/PSMA막에 대한 분리거동을 연구하기 위해 30~90 wt % 에탄올-물 혼합 조성에서 막에 대한 팽윤 및 수축 실험을 막내부로 수축되는 용액의 양과 조성을 측정할 수 있는 장치를 이용하여 수행하였다. 본 연구에서 제조된 막의 경우, 수축과 투과단계에서 물에 대해 좋은 선택성을 나타냈고, 공급액의 농도 50 wt % 이상에서 막의 투과선택도는 가교제의 함량에 따른 팽윤비 변화보다 수축선택도와 보다 많은 상관 관계를 나타내었다. 이러한 거동을 투과 선택도와 수축선택도와 관련된 용해-확산 모델로 고찰한 결과, 투과선택도는 막 내에서의 확산단계에서 보다 오히려 수축단계에서 결정됨을 결론지을 수 있다.

Abstract: Poly (vinyl alcohol) (PVA) membranes crosslinked with poly (styrene-co-maleic anhydride) (PSMA) have been prepared by the solution method. To investigate the separation behavior of the crosslinked PVA/PSMA membranes in the pervaporation process, the selective sorption experiment and swelling measurements of the membranes in ethanol-water mixtures of 30~90 wt % ethanol contents were conducted with equipment that was able to measure the concentration and amount of the liquid absorbed in the membranes. The membranes prepared in this study exhibited good selectivity toward water component in sorption and permeation. Also, in the feed containing ethanol more than 50 wt %, the permeation selectivity of the membrane showed better correlation with the sorption selectivity than that with the swelling ratio changing toward the crosslinking content. This behavior was consistent with a solution-diffusion model correlating permeation and sorption selectivity, and led to the conclusion that the permeation selectivity was determined by sorption step rather than by diffusion step in the membrane.

Key words: Pervaporation, Ethanol-water Mixture, Poly(vinyl alcohol), Solution-diffusion Model

1. 서 론

투과증발 공정은 일반적인 증류 공정으로 분리하기 어려운 유기 용제나 유기 혼합물을 효과적으로 분리할 수 있는 막분리 기술로서, 근비점 및 공비 혼합물, 이성질체 혼합물 등과 같은 열적, 화학적으로 유사한 성질을 갖는 혼합물의 분리에 적합한 분리 공정이다. 또한, 유기 수용액으로부터 탈수 및 유기물 제거공정, 유기-유기 혼합액의 분리공정 형태로 이용되고 있으며, 에너지 절약과 환경이라는 측면에 대해 많은 연구들이 산업적 공정으로 적용되고 있다. 투과증발의 투과 메카니즘은 일반적으로 용해-확산 모델이 폭 넓게 이용되지만, 선택도 및 투과도에 대한 해석은 아직 규명되지 않아 각자 다른 의견을 제시하고 있는 형편에 있다.

Binning 등[1]은 투과증발이 진행될 때 막 내부에 액상 (팽윤층)과 기상 (건조 층)부분의 존재에 대한 2상 모델을 제안하였고, 경계 면에서 실제적인 분리가 이루어지며, 막내부로의 용해와 기상

으로의 확산이 투과속도를 지배한다고 하였다. 그리고 선택도는 막의 두께에 무관하며, 투과물의 분자 형태 및 크기, 막에 대한 용해도 등이 투과도와 선택도에 영향을 미친다고 주장하였다. Mulder 등 [2]은 용해도와 확산계수의 커플링을 이용한 수정 용해-확산 모델로서, 투과물의 활동도를 용해평형과 과잉 혼합 자유에너지로부터 구한 고분자와 액체, 액체와 액체 상호작용 계수로 결정하였고, 선택적 수축 대 선택적 투과 접근법을 제안하여 여러 계에 대해 선택적으로 수축되는 성분이 선택적으로 투과됨을 밝혔다. 그리고 Long 등[3]은 투과속도가 막의 형태 및 온도, 막내에서의 농도에 크게 의존함을 살펴보고, 확산계수는 막내부의 투과물의 농도와 지수관계에 있다고 주장하였다. 또한, Fels and Huang[4] 등은 막내의 어떤 자유공간을 통해서 투과가 이루어진다는, 이른바 Fujita의 자유부피 이론을 이용하여 분리인자와 투과도를 예측하는 모델을 개발하였다.

Greenlaw 등[5,6]과 Sheldon 등[7]은 혼합물의 투과에 있어 각 성분에 대한 확산계수의 농도 의존성을 다른 성분에 대한 커플링 효과로서 나타내었고, Rautenbach 등[8]은 Sheldon의 확산계수의 농도에 대한 커플링 효과를 나타내는 계수와 평형에서의 수축 계

[†] 주 저자 (e-mail: gy3032@pado.kriect.re.kr)

수를 변수로 한, 6-계수 모델을 제안하였으며, 물-알코올 혼합과 같은 비이상 용액에 대한 확산계수의 농도 의존성은 Shelden의 선형적 관계보다 지수적인 관계가 더 잘 맞는다고 하였다. Brun 등 [9]은 2성분 투과증발 이동에 대해 개별 성분 농도의 확산계수를 지수함수로 사용한 모델을 기술하고, Sferrazza 등[10]은 Brun 등의 것과 유사한 접근 방법을 사용하여 2성분계의 거동을 분석하였다.

이와 같이, 투과증발에 의한 유기 수용액의 분리 거동은 여러 연구자들에 의해 발표되어 왔으나, 주로 막의 재질 및 제막 조건에 따른 성능 및 실험 조건에 따른 영향 등을 위주로 연구되어 왔고, 고분자와 혼합액의 상호작용 및 혼합액간의 상호작용에 의한 비이상성 때문에 아직까지 투과기구를 정확하게 해석하지는 못하고 있는 실정이다.

본 연구에서는, 친수성 막재료로 많이 사용되는 폴리비닐알콜 (PVA)를 가수분해된 스티렌-무수말레인산 공중합체 (PSMA_n)로 가교 시켜 물-에탄올 혼합액 분리에서 팽윤과 평형-수축, 그리고 투과증발 실험 등을 통해 선택도에 대한 결정인자에 대하여 비교, 조사하였다. 또한, 용해-확산 모델 식을 이용하여 투과 선택도의 결정인자에 대해서도 살펴보았다. 가교제로 사용되는 스티렌-무수말레인산 공중합체는 폴리비닐알콜의 수산기와 반응하여 가교구조를 만들면서 친수성 기를 동시에 막내부에 갖게 한다. 따라서, 가교구조와 친수성 기를 동시에 갖는 가교 폴리비닐알콜막의 경우에 대한 분리거동을 가교제의 함량에 따라 연구하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료

폴리비닐알콜 (PVA)은 중합도 1500, 겹화도 99%인 藥理化學 제품이며, 스티렌-무수말레인산 공중합체 (PSMA_n)는 평균 분자량이 350000으로 스티렌 함량이 50%인 교대 공중합체로서 Aldrich사 제품을 사용하였다. 가교제로 사용된 PSMA_n은 65 °C 진공 건조기 속에서 12시간 동안 진공 건조하여 사용하였고, 물은 NANO PURE II system에서 만들어지는 초순수를 사용하였으며, 수산화나트륨 및 에탄올은 Junsei사의 1급시약을 정제 없이 그대로 사용하였다.

2.2. 막제조

먼저, 가수분해된 PSMA_n을 제조하기 위해 0.01 N 수산화나트륨 수용액에 용해한 후, 다량의 메탄올로 침전-여과하고, 이를 다시 산 용액으로 처리한 다음, 순수에 넣어 용액을 만들고 메탄올에서 여러 번 침전, 여과시켜 스티렌-말레인산 공중합체를 제조하였다. 그리고, 가수분해된 PSMA_n을 순수에 녹여 4 wt %의 용액을 제조하였다. 또한, PVA를 10시간 이상 가열 환류시켜 5 wt % 수용액을 제조하고, 불순물을 제거하기 위해 여과하여 사용하였다. 제조된 폴리비닐알콜과 가수분해된 PSMA_n 용액을 각각 100:0.5, 100:1, 그리고 100:2의 물 비로 환산하여 주조용액을 만든 후 유리판 위에 주조하고, 50 °C 진공 건조기에서 5시간 이상 건조시켜 막을 제조하였다. 또한, 150 °C의 온도로 17시간 이상 진공 건조기내에서 열처리하여 50±2 μm 두께의 가교된 막을 얻었다.

2.3. 평형 수축 실험

항온조에 의해 일정 온도로 유지되는 물-에탄올 용액에 막시료를 장시간 담구어 팽윤시킨 다음, 팽윤된 시료를 재빨리 표면의 용액을 여과지로 닦아낸 후, 무게를 알고 있는 밀폐용기에 넣어서 무게를 측정하였으며, 표면의 용액 제거시 발생하는 무게 측정오차를 작게 하기 위해 여러 번 측정하여 일정한 값들의 평균치를 팽윤된 막의 무게 (W_s)로 취하였다. 팽윤되었던 막을 진공 건조하고, 그

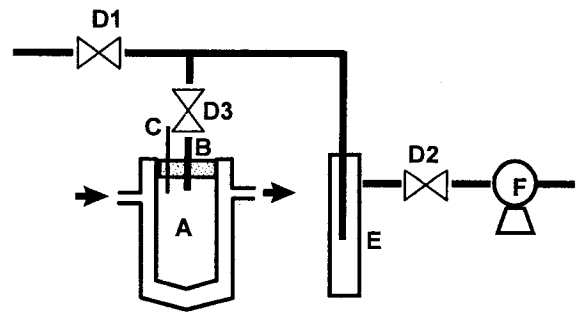


Figure 1. Equilibrium sorption apparatus.

- | | |
|--------------------|---------------------|
| A. Jacketed vassel | B. Silicon rubber |
| C. Thermometer | D. Vacuum stopcocks |
| E. Cold trap | F. Vacuum pump |

무게가 일정해졌을 때를 건조된 막의 무게 (W_d)로 선정하였다. 이때 무게 측정은 0.01 mg까지 눈금을 나타내는 저울 (Satorius R200D)을 사용하였다.

막내에 존재하는 물과 에탄올의 평형 조성을 Figure 1과 같은 장치를 이용하여 측정하였다. 실험방법은 팽윤 평형에 도달되도록 장시간 담긴 팽윤막을 꺼내어 재빨리 표면의 용액을 여과지로 닦아낸 다음, 항온조와 연결된 이중 자켓의 용기에 넣고 온도계와 배기관이 연결된 마개를 닫았다. 이때 진공 밸브 1, 2, 3은 모두 잠긴 상태이며, 트랩을 포함한 진공 밸브 1, 2, 3 사이의 공간은 공기중 수분에 의한 응축을 방지하기 위해 미리 진공상태로 두었다. 그 다음 액체질소가 담긴 용기에 트랩을 냉각시킨 후, 밸브 3을 열어 20~30분 정도 방치한 다음, 밸브 2를 열고 항온조의 온도를 서서히 80 °C까지 올려 완전히 진공 탈착되도록 하였다. 응축 포집된 혼합액의 조성은 가스크로마토그래피 (Shimazu, GC-9A)로 분석하였다.

평형 수축 실험에 대한 무게 팽윤비 (S_w)와 수축선택도 ($\alpha_{sorp, i/j}$)를 다음과 같이 각각 정의하였다.

$$S_w = \frac{(W_s - W_d)}{W_d} \quad (1)$$

$$\alpha_{sorp, i/j} = \frac{c_i^*/c_j^*}{c_i/c_j} \quad (2)$$

여기서, c_i^*/c_j^* 는 막내 물과 에탄올의 농도 비이고, c_i/c_j 는 공기액내 물과 에탄올의 농도비이다.

2.4. IR 및 DSC 분석

가교제 함량에 따라 제조된 막의 화학구조 변화를 FT-IR (Digilab FTS-80, Bio-Rad)분석기를 사용하여 관찰하였고, 열 분석은 실온 건조된 약 6~10 mg의 막시료를, 10 °C/min의 가열속도로, -25~250 °C 온도 범위 조건에서 DSC (differential scanning calorimeter, Dupont 9900)로 측정하였다.

2.5. 투과실험

본 연구에 사용한 투과 실험 장치를 Figure 2에 나타내었다. 투과셀은 stainless steel로 만들었고, 투과셀 상부에 담겨진 액체 혼합액의 용량은 투과 실험시 혼합액의 조성이 변화하지 않도록 약 2 L 정도로 하였으며, 투과막은 소결 stainless steel 판과 여과지에 의해 지지하였고, 기계식 교반기로 교반하여 막표면에서의 농도 분극을 없게 하였다. 그리고 투과셀은 실험온도 ±0.2 °C 오차 범위 내로 유지되는 항온조에 넣어 온도를 조절하였으며, 투과셀의 하부

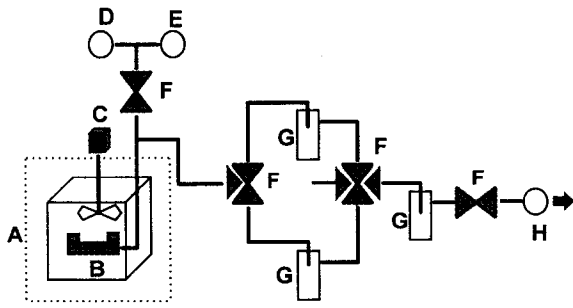


Figure 2. Pervaporation apparatus.

- A. Heating controller
- B. Pervaporation cell
- C. Mechanical stirrer
- D. McLeod Vacuum gauge
- E. Thermocouple gauge
- F. Vacuum stopcocks
- G. Cold trap
- H. Vacuum pump

압력은 0.02~0.5 torr 범위로 유지시켰다.

막을 통과한 투과물은 GC 분석에 의해 그 조성을 측정하였고, 액체질소로 응축, 포집시켜 투과 속도 측정에 사용하였으며 사용된 가스크로마토그래프는 TCD와 FID 검출기, Poropak Q 충전제 column 등이 장착된 Shimadzu, model GC-9A를 사용하였다. 그리고 이때의 투과 선택도 ($\alpha_{water/ethanol}$)와 투과도 (J)를 다음과 같이 정의하여 사용하였다.

$$\alpha_{water/ethanol} = \frac{P_{water}/P_{ethanol}}{F_{water}/F_{ethanol}} \quad (3)$$

$$J = \frac{W}{T \cdot A} \quad (4)$$

3. 투과선택도와 수확선택도에 관한 이론식

용해-확산 모델을 이용하여 투과선택도와 수확선택도와의 관계를 살펴보면 다음과 같다. 용해-확산 메커니즘에서 2성분 혼합액의 i성분의 플럭스는 용해도와 확산계수의 함수로 나타낼 수 있다[2,11].

$$J_i = S_i(c_i, c_j)D_i(c_i, c_j) \quad (5)$$

여기서, $S_i(c_i, c_j)$ 는 열역학적 커플링을 포함한 용해도 함수고, $D_i(c_i, c_j)$ 는 속도론적 커플링을 포함한 확산함수를 뜻한다. i성분의 선택적 투과에 대한 성분 플럭스의 비는

$$\frac{J_i}{J_j} = \frac{S_i(c_i, c_j)D_i(c_i, c_j)}{S_j(c_i, c_j)D_j(c_i, c_j)} \quad (6)$$

이며, 두 번째 항은 선택적 수확을, 세 번째 항은 선택적 확산을 나타낸다. 그리고, i성분에 대한 투과선택도가 높기 위해서는 선택적 수확과 선택적 확산 비의 값이 모두 1보다 큰 값이어야 한다. 그리고 이 식은 투과실험에 의한 투과조성으로부터 J_i/J_j 비율, 평형 수확 실험에 의한 막내조성으로부터 S_i/S_j 비를 구할 수 있으며, 이 두 비의 크기로부터 D_i/D_j 비를 구할 수 있다. 따라서, (6) 식을 다음과 같이 표현할 수 있게 된다.

$$\frac{J_i/J_j}{c_i/c_j} = \frac{S_i(c_i, c_j)/S_j(c_i, c_j)}{c_i/c_j} \frac{D_i(c_i, c_j)}{D_j(c_i, c_j)} \quad (7)$$

여기서, 첫 번째 항은 투과선택도로, 두 번째 항은 수확선택도로 표현할 수 있고, 세 번째 항은 공급 액에서의 각성분의 농도에 대

한 함수로 공급액내 조성 변화에 따른 수확정도가 달라지고, 이에 따라 막의 팽윤정도가 역시 바뀌게 되며, 이에 의해서도 막내 확산이 영향을 받게 됨을 의미한다.

막내 확산단계에서의 확산계수는 막내 투과물의 농도에 대해 의존성을 가지며, 이를 일반적인 형태인

$$D_i = D_i^0 f_i(c_i^*, c_j^*), \quad D_j = D_j^0 f_j(c_i^*, c_j^*) \quad (8)$$

등으로 표현하여 투과선택도를 표현하면 다음과 같이 된다.

$$\alpha_{i/j} = \frac{J_i}{J_j} \frac{c_j}{c_i} = \frac{D_i^0 f_i(c_i^*, c_j^*)}{D_j^0 f_j(c_i^*, c_j^*)} \frac{dc_i^*}{dc_j^*} \frac{c_j}{c_i} \quad (9)$$

만일, 속도론적 커플링이 없거나, 두 투과 성분의 화학적 구조가 유사하여 막과의 상호작용이 동일한 것으로 간주되는 이상적인 경우의 계에서 막하부에서의 압력이 매우 낮을 경우 투과선택도를 수확선택도 항으로 표현하면은 다음과 같이 된다.

$$\alpha_{i/j} = \alpha_{sorp, i/j} \frac{D_i^0}{D_j^0} \quad (10)$$

이 경우 i성분의 크기가 작다면 무한히 묽은 농도에서의 확산계수의 비는 상수로서 1보다 큰 값을 가진다. 결국 i성분에 대해 투과선택도는 평형 수확 선택도에 의해 결정되며, 수확선택도에 선형적인 관계로서 그 기울기가 확산계수의 비로서 표현된다. 또한, (9)식에서 속도론적 커플링에 대한 f_i 와 f_j 의 함수가 주어졌을 경우, 이의 적분함수를 $F_i(c_i^*, c_j^*)$, $F_j(c_i^*, c_j^*)$ 라 하면

$$\alpha_{i/j} = \frac{D_i^0 F_i(c_i^*, c_j^*)}{D_j^0 F_j(c_i^*, c_j^*)} \frac{c_{j,u}^*}{c_{i,u}^*} \alpha_{sorp, i/j} \quad (11)$$

로 된다. 예를 들어 $D_i = D_i^0 \exp(A_{ii}c_i^* - A_{ij}c_j^*)$, $D_j = D_j^0 \exp(A_{jj}c_j^* - A_{ji}c_i^*)$ 와 같은 확산계수의 농도함수를 사용한다면,

$$\alpha_{i/j} = \frac{D_i^0}{D_j^0} \left[\frac{\exp(A_{ii} - A_{ij})c_{i,u}^* - 1}{(A_{ii} - A_{ij})c_{i,u}^*} \bigg/ \frac{\exp(A_{jj} - A_{ji})c_{j,u}^* - 1}{(A_{jj} - A_{ji})c_{j,u}^*} \right] \alpha_{sorp, i/j} \quad (12)$$

로 투과선택도와 평형 수확선택도의 관계식으로 표현되어진다.

4. 결과 및 고찰

PVA는 좋은 필름 성형성과 높은 친수성 및 화학적으로 안정한 성질을 갖기 때문에 광범위하게 사용되는 막재료 중 하나이다. 그러나 수용액상에서는 팽윤에 의해 안정성이 떨어지는 단점이 있어 가교화 방법을 이용하여 막을 제조하게 된다. 일반적으로 디아민이나 디올과 같은 이관능성 물질로 PVA에 가교구조를 도입하며, 현재까지 가교 폴리비닐알콜막에 대한 투과거동을 연구하고 있다. 대개의 경우 가교구조가 도입되면 막내부적으로 구조가 치밀해지기 때문에 막 내부적으로 사슬들의 유동성이 감소하게 된다. 결국, 막 내부에서의 투과물의 용해도와 확산도가 감소하게 되어 투과속도가 감소하고, 투과물에 대한 선택성은 증가하게 된다. 본 연구에서는 PVA의 가교정도에 따라 도입되는 친수성 기가 분리거동에 미치는 영향을 여러 가지 에탄올 조성에 대해 살펴보고자 하였다.

4.1. FT-IR spectra 및 DSC 분석

PSMAAn 함량에 따른 가교 폴리비닐알콜막의 적외선 흡수 스펙트럼을 Figure 3에 나타내었다. PSMAAn내 페닐기의 이중결합에 의

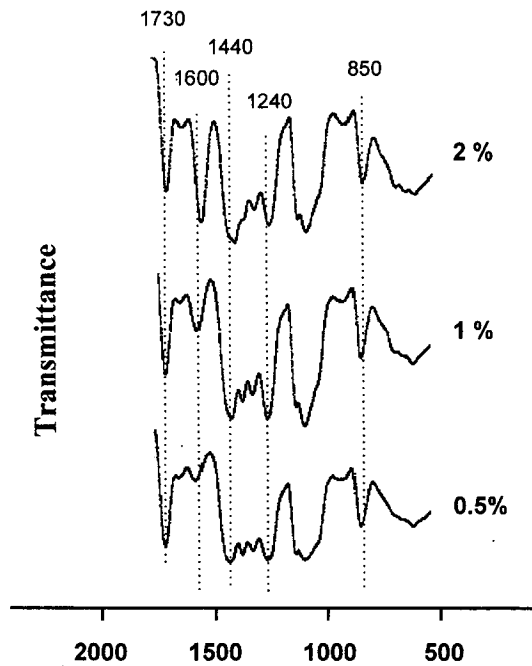


Figure 3. FT-IR spectra of crosslinked PVA/PSMA membranes.

한 피크와 카르복실산 염의 피크가 중복되어 나타나는 것으로 생각되는 1600 cm^{-1} 부근의 피크가 PSMA의 첨가량에 비례하여 증가하는 것을 뚜렷이 확인할 수 있다. 그러나 가교시 생성되는 에스테르 결합은 1730 cm^{-1} 과 1240 cm^{-1} 부근의 에스테르 피크로 부터 확인할 수 있으나, 이로부터 PSMA의 함량 차이에 따른 변화를 언급하기는 어려웠다.

또한, 가교제로 사용한 PSMA 함량 변화에 따른 가교 폴리비닐알콜막의 DSC 측정 결과를 Figure 4에 나타냈다. Figure 4에서는 두 개의 흡열 피크를 볼 수 있으며, 낮은 온도의 흡열 피크는 투과실험에 사용한 후, 실온 건조된 막에 잔류하는 물의 탈착에 의한 흡열 피크로 생각되며, 용융온도에서의 흡열 피크가 200~205 $^{\circ}\text{C}$ 온도 영역에서 최대값을 보여 주고 있다. 가교제의 함량이 증가함에 따라 물의 탈착에 의한 흡열 피크의 면적이 상대적으로 증가하였고, 용융 흡열 피크 면적이 감소함을 관찰할 수 있다. 이는 가교제의 함량이 증가함에 따라 폴리비닐알콜의 결정화도가 감소하고, 가수분해된 PSMA의 카르복실기에 의한 친수성이 순차적으로 증가한 것에 기인한 것으로 고려된다.

4.2. 평형 수차 실험 결과

Figure 5에서 여러 가지 물-에탄올 조성에 대한 가교 폴리비닐알콜막의 팽윤거동을 나타내었다. 여기서는 에탄올의 농도 35~50 wt %인 영역에서 PSMA 함량에 관계없이 최대 팽윤비를 보여주고 있으며, 낮은 에탄올 조성, 즉 높은 물 조성 영역에서 PSMA 함량이 1%인 막의 팽윤비가 가장 낮았고, 2%인 막의 팽윤비가 가장 높게 나타났다. 또한, 최대 팽윤비를 나타내는 에탄올 조성 이상으로 에탄올 농도가 증가하면 2%인 막의 경우, 팽윤비 감소 정도가 커서 90 wt % 농도에서 0.5% 막보다 2% 막의 팽윤비가 더 낮게 나타났다.

이러한 거동은 막의 종류에 관계없이 낮은 공급액 에탄올 조성 범위에서 순수 물에 대한 팽윤비보다 35~50 wt % 에탄올 혼합 조성에서의 최대 팽윤비를 나타내는 것은 각 성분들과 막의 상호작용, 투과 성분간의 상호작용에 의한 동반적 상승 (synergistic)효

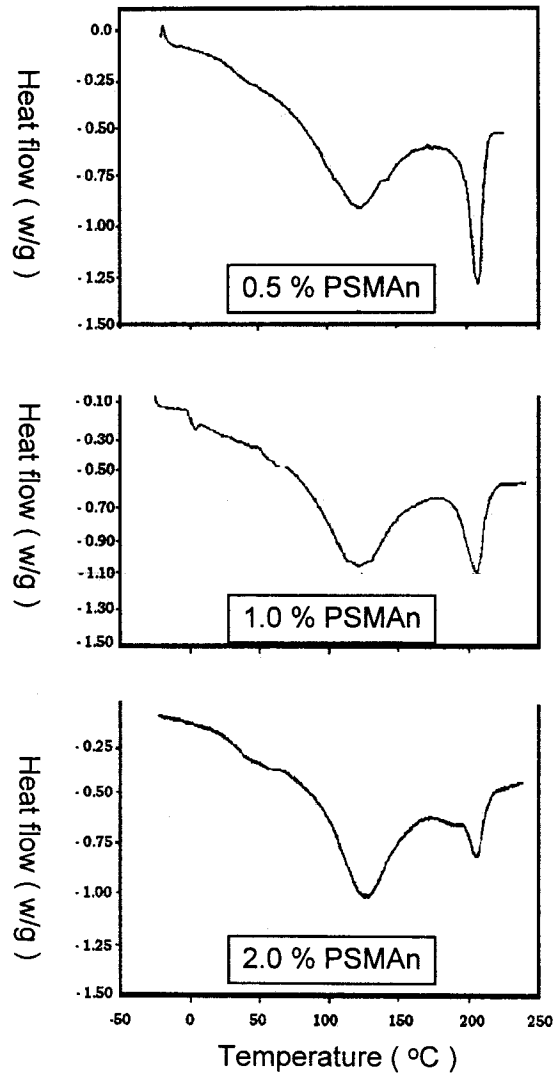


Figure 4. DSC results of the crosslinked PVA/PSMA membranes.

과가 존재하기 때문으로 여겨진다. 또한, 2% 막의 팽윤비가 가장 높은 이유는 가교정도가 증가됨에 따라 상대적으로 도입된 카르복실산과 같은 친수성기의 증가로 물에 대한 친화력이 더욱 증가하였기 때문에 가교효과보다 오히려 친수성의 영향에 따른 현상으로 나타나는 거동으로 고려된다. 또한, 고농도 에탄올 조성에서의 팽윤거동은 앞서 언급된 영향이 지배적으로 작용하나 에탄올보다 상대적으로 적은 물 성분으로 인해 저농도의 에탄올 농도보다 약간 작은 팽윤비를 나타내는 것으로 여겨진다.

Figure 6과 Figure 7에서는 공급액 조성에 대한 수차된 막내 조성과 이로부터 계산된 수차선택도를 각각 나타내고 있다. 먼저, Figure 6에서는 막의 종류에 관계없이 막내에 수차된 에탄올 조성이 공급액내 에탄올 조성보다 작았고, PSMA 함량이 0.5%인 막보다 1%인 막의 경우에서 막내 수차된 에탄올 조성이 더 작음을 보여주고 있으나 저 농도의 알콜 수용액에서는 오히려 0.5% 막보다도 수차된 에탄올의 조성이 더 증가된 거동을 나타내었다. 즉, 본 실험에서 제조된 가교 폴리비닐알콜막의 경우, 전반적으로 에탄올보다 물에 대해 우선적으로 수차-용해되는 거동을 보이지만 가교 구조와 함께 도입된 친수성 기들이 물에 대한 친화력 증가시켜 저 농도의 에탄올 조성에서 오히려 물 성분과의 상호작용을 더 커지

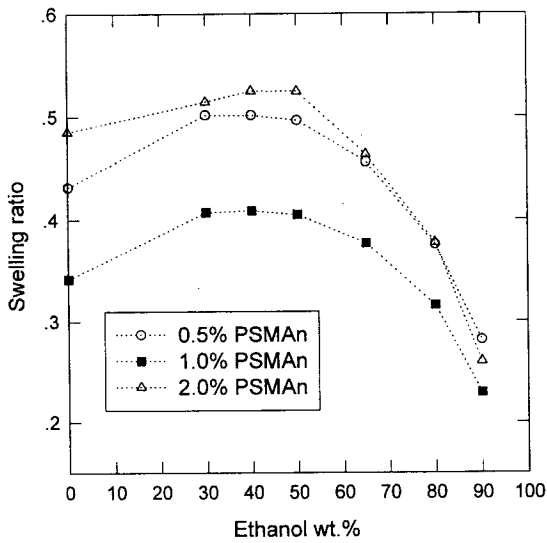


Figure 5. Swelling ratio as a function of ethanol wt % at 40 °C.

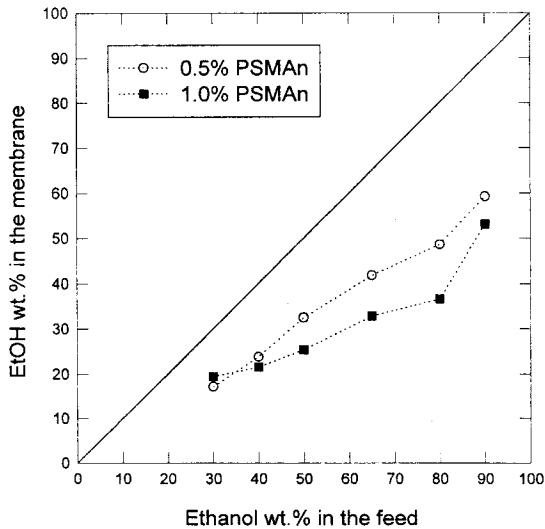


Figure 6. Relation between ethanol wt % in the membrane and ethanol wt % in the feed at 40 °C.

제한 것이다.

따라서, 상대적인 가소화 현상과 투과물간의 상호작용 등으로 인해 물이 수착되면서 에탄올 성분도 함께 수착되기 때문에 1% 막의 에탄올 수착함량이 0.5% 막보다 약간 더 증가되는 것이다. 일반적으로 가교함량이 증가되면 공급액의 에탄올 함량이 많아지더라도 막내부로 수착되는 현상은 가교정도와 일관된 거동을 따르는 것이 통례이나, 본 연구에서 제조된 가교 폴리비닐알콜의 경우와 같이 가교구조와 친수성 기가 상대적으로 증가되는 형태에서의 수착거동은 가교효과와 친수성 효과 등과 같은 분리인자의 상관관계에 따라 크게 좌우되는 분리거동을 따르는 것으로 고려된다. 그리고 Figure 7에서는 수착거동을 수착선택도로 표현한 것으로 앞서 언급된 거동과 동일한 관계를 보여주고 있다.

4.3. 분리거동에 관한 고찰

본 실험의 경우, 물에 대한 투과선택도가 수착 용해 과정에 크게

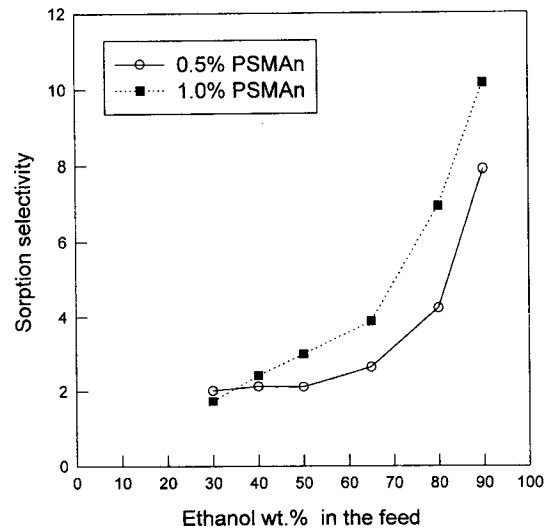


Figure 7. Sorption selectivity vs. ethanol wt % in the feed at 40 °C.

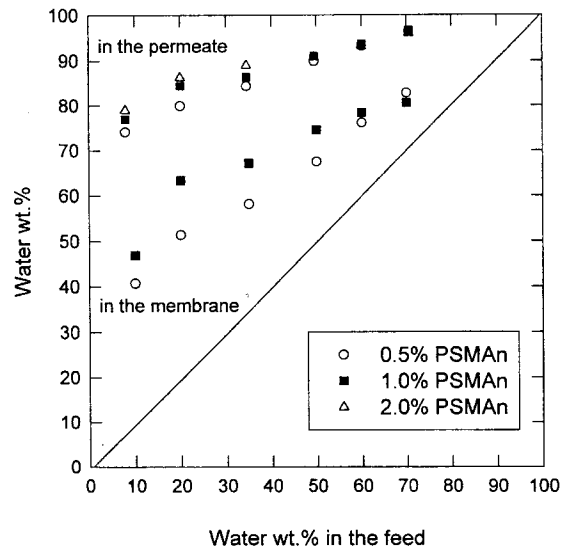


Figure 8. Water wt % in the permeate and the membrane as a function of water wt % in the feed at 40 °C.

좌우되고 있음을 확인하기 위하여 물에 대한 막내 수착조성과 투과조성을 공급액내 조성에 대해하여 도식하여 Figure 8에 나타내었다. 대부분의 조성에서 에탄올보다 물을 항상 우선적으로 수착, 투과하였으며, PSMAn 함량이 증가함에 따라 물에 대한 수착과 투과 선택성은 더욱 크게 증가하였다. 이는 Mulder 등[2]이 제안한 우선적으로 수착되는 성분이 선택적으로 투과된다는 결과와 일치한 거동을 나타내고 있는 것이다. 또한, 보다 구체적으로 물에 대한 투과선택도의 의존성을 검토하기 위하여 물-에탄올, 폴리비닐알콜-PSMAn계에서 PSMAn의 폴리비닐알콜에 대한 물 비를 0.5%와 1%로 하여 에탄올 조성변화에 대한 물의 투과선택도를 수착선택도의 변화로 구성하여 Figure 9에 나타내었다.

Figure 9를 보면 투과선택도와 수착선택 단계에 대한 의존성에 대해 수착선택도가 3 이상 또는 2 이하의 영역에서 투과선택도가 수착선택도에 따라 증가함을 나타내고 있고, 2~3 영역 부근에서는 최소 투과 선택도 값을 보여주고 있다. 즉, 수착선택도가 3 이하의 경우에서는 Figure 5의 에탄올 조성 30~50 wt %의 최대 평운비

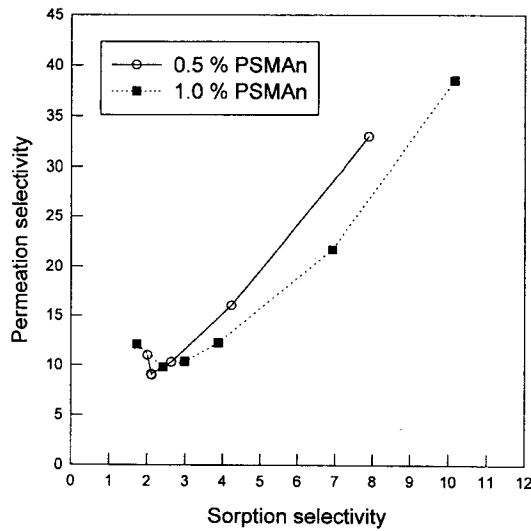


Figure 9. Permeation selectivity vs. sorption selectivity at 40 °C.

를 나타내는 영역으로서, 투과물간의 열역학적 커플링과 속도론적 커플링인자가 복합적으로 작용하는 것으로서, 막과 상호작용이 큰 성분에 의해 고분자 세그먼트의 유동성이 커져 가소화 작용을 만들게 되고, 또한 투과물간의 상호작용이 동시에 발생하기 때문에 속도론적 커플링으로서 투과가 이루어지기 때문에 최소의 투과선택도와 수착선택도 값을 갖게 되는 것으로 고려된다. 그리고 수착선택도 3 이상의 경우에는 에탄올 조성이 50 wt % 이상인 경우로 각 성분 확산에 대한 속도론적, 열역학적 커플링 현상이 작거나 없는 경우로 특정 성분에 의한 가소화 작용이 그리 크지 않기 때문에 막과 투과성분과의 상호작용에 의해서만 분리가 이루어지므로 수착선택도에 따라 투과선택도는 증가하는 거동을 나타내는 것이다.

이러한 거동에 대해 제3절의 용해-확산 모델 식의 이론적 고찰을 통해 투과선택도와 수착선택도의 관계를 식 (10), (11), (12) 등으로 표현하여 수착과 투과단계에 대한 상관관계를 살펴보았다. 이러한 투과 및 수착선택도의 관계식을 통해 알 수 있는 바와 같이 두 선택도의 비는 각 성분의 확산계수 및 농도의 함수로 나타내어 짐으로서, Figure 9의 수착선택도 3 이상의 범위에 대해 식 (10)의 $\alpha_{ij} / \alpha_{sorp, ij}$ 의 선형관계식으로 공급액내 에탄올 농도가 50 wt % 이상인 경우, 투과선택도에 대한 수착선택도의 비는 성분 i, j의 무한 희석 농도에 대한 확산계수 D_i^0 와 D_j^0 의 비로서 농도에 무관한 일정한 값을 나타내기 때문에 투과선택도는 수착선택도에 의존하게 되고, 수착-용해 과정이 투과선택도의 주요 결정단계임을 알 수 있게 된다. 그러나 수착단계에서 투과성분들의 화학적 성질이 유사하여 막과의 상호작용이 동일한 경우에는 이상적인 경우의 계에 적용되는 식 (10)으로는 나타낼 수는 없으며 또한, 막내 성분들의 확산계수에 대한 농도 의존성에 따른 속도론적 커플링이 존재하는 경우에는 식 (11), (12)으로 살펴보아야 한다.

4. 결 론

가수분해된 스티렌-무수말레인산 공중합체로 가교 폴리비닐알콜 막을 제조하였고, 여러 조성의 물-에탄올 혼합액에서 팽윤실험과 평형-수착 실험 등을 통해 투과증발에 대한 분리거동등을 살펴보았다. 가교반응은 스티렌-말레인산 공중합체의 카르복실산기와 폴리비닐알콜의 수산기와의 에스테르화 반응으로 일어나며, 가교구조 도입과 동시에 친수성 기가 만들어지는 가교형태에 대한 분리거동을 고려한 것이다. 본 연구에서 제조된 가교 폴리비닐알콜막의 경

우, 가교효과와 친수성효과가 복합적으로 나타났으며 일반적인 가교 폴리비닐알콜막과 다른 팽윤거동을 나타냈다. 즉, 비가교 폴리비닐알콜막에 비해 가교함량이 1%까지는 막 내부적인 치밀 구조로 인해 팽윤비는 차츰 감소하나, 가교함량이 2%로 증가되면 오히려 친수성의 효과가 더 지배적인 작용을 하여 팽윤비가 오히려 증가하는 거동을 나타냈다. 또한, 막내부로의 수착현상도 가교제가 증가함에 따라 에탄올보다 물을 보다 우선적으로 수착하였으며, 90 wt % 이상의 에탄올 수용액에서 투과선택도는 상대적으로 크게 증가하였고, 투과선택도는 확산단계가 아닌 수착선택단계에서 결정되었다. 이러한 결과를 용해-확산 모델의 투과 및 수착선택도와의 관계식을 통해 투과선택도가 수착선택도에 의해 좌우됨을 확인하였다.

사 용 기 호

α_{ij}	: permeation selectivity
$\alpha_{sorp, ij}$: sorption selectivity
A	: area
$A_{ii}, A_{ij}, A_{ji}, A_{jj}$: coefficient of the exponential model
c_i^*, c_j^*	: internal concentration in the membrane
$c_{i,u}^*, c_{j,u}^*$: internal concentration of permeants at the upstream face of the membrane
C_i, C_j	: internal concentration of parameters
D_i^0, D_j^0	: diffusion coefficient at zero concentration of permeate
D_i, D_j	: diffusion coefficient
F_i, F_j	: function of kinetic coupling for diffusion components
$F_{water}, F_{ethanol}$: weight fraction of water and ethanol in feed
J, J _i , J _j	: mass flux pervaporate
$P_{water}, P_{ethanol}$: weight fraction of water and ethanol in permeants
S_w	: swelling ratio
T	: time
W	: weight

참 고 문 헌

1. R. C. Binning, R. J. Lee, J. F. Jennings, and E. C. Martine, *Ind. Eng. Chem.*, **53**, 45(1961).
2. M. H. V. Mulder, T. Franken, and C. A. Smolders, *J. Memb. Sci.*, **22**, 155(1985)
3. R. B. Long, *Ind. Eng. Chem.*, **4**, 445(1965).
4. M. Fels, and R. Y. M. Huang, *J. Macromol. Sci.*, **5**, 89(1971).
5. F. W. Greenlaw, W. D. Prince, R. A. Shelden, and E. V. Thompson, *J. Memb. Sci.*, **2**, 141(1977).
6. F. W. Greenlaw, R. A. Shelden, and E. V. Thompson, *J. Memb. Sci.*, **2**, 333(1977).
7. R. A. Shelden, and E. V. Thompson, *J. Memb. Sci.*, **19**, 39(1984).
8. R. Rautenbach, and R. Albrecht, *J. Memb. Sci.*, **25**, 1(1985).
9. J. P. Brun, C. Larchet, R. Melet, and G. Bulvestre, *J. Memb. Sci.*, **23**, 257(1985).
10. R. A. Sferrazza, R. Escobosa, and C. H. Gooding, *J. Memb. Sci.*, **35**, 125(1988).
11. M. Mulder, "Basic Principles of Membrane Technology", Kluwer Academic Pub., 235(1991).