

Poly(acrylic acid-co-maleic acid)로 가교된 Poly(vinyl alcohol)막을 이용한 에탄올 수용액의 투과증발분리 특성

남 상 용 · 성 경 수* · 천 세 원* · 임 지 원*[†]

국립경상대학교 공과대학 고분자공학과 공학연구원 · *한남대학교 공과대학 화학공학과
(2002년 11월 6일 접수, 2002년 11월 29일 채택)

Pervaporation Separation of Aqueous Ethanol Solution Through Poly(vinyl alcohol) Membranes Crosslinked Poly(acrylic acid-co-maleic acid)

Sang Yong Nam, Kyung Soo Sung*, Sea Won Chon*, and Ji Won Rhim*[†]

Department of Polymer Science and Engineering, Engineering Research Institute, Gyeongsang National
University, Chinju 660-701, Korea

*Department of Chemical Engineering, Hannam University, Daejeon 306-791, Korea

(Received November 6, 2002, Accepted November 29, 2002)

요 약 : 폴리비닐알콜을 고분자계 가교제인 폴리악릴산-말레산 공중합체를 이용하여 가교제의 농도를 변화시키면서 가교하여 막을 제조하였다. 제조한 막은 FT-IR과 수팽윤도 측정을 통하여 가교반응을 확인하였으며, 가교제 농도 증가에 따라서 수팽윤도가 감소하는 경향을 나타내었다. 고분자가교제인 폴리악릴산-말레산 공중합체로 가교된 폴리비닐알콜 막은 글루탈알데히드로 가교된 폴리비닐알콜이나 변성 폴리비닐알콜 막에 비해서 수팽윤도가 감소하였다. 이는 고분자가교제에 의한 화학적가교와 더불어 물리적인 가교효과가 증가하여 막의 팽윤을 억제하기 때문으로 사료된다. 에탄올수용액에 대한 투과증발실험 결과 가교제의 농도가 증가할수록 선택도는 증가하며, 투과유량은 감소하는 경향을 나타내었으며, 공급액 중의 물의 농도가 증가할수록 선택도는 약간 감소하나 투과유량은 급격히 증가하고, 공급액 중의 물의 농도가 증가하여도 가소화현상이 나타나지 않는 것을 관찰하였다. 이는 고분자가교제에 의한 팽윤억제 메카니즘이 작용하기 때문으로 사료된다.

Abstract : Poly(vinyl alcohol) (PVA) membranes crosslinked with poly(acrylic acid-co-maleic anhydride) (PAM) as a polymeric crosslinking agent were prepared to investigate the pervaporation performance for the dehydration separation of aqueous ethanol solution. The characteristics of the resulting membranes crosslinked(x) were analysed by FT-IR and water swelling test. The water swelling decreased with increasing crosslinking agent content. The crosslinked PVA membranes with PAM showed lower water swelling than those of PVA membrane crosslinked with glutaraldehyde and modified PVA membrane. The swelling of water molecules in the crosslinked PVA membranes is more restricted by both chemical crosslinking between PVA and polymeric crosslinking agent chains and physical crosslinking by the entanglement between the PVA and polymeric crosslinking agent chains. For the pervaporation of aqueous ethanol solution through the crosslinked membrane, as the contents of crosslinking agent

[†]주저자(e-mail : jwrhim@mail.hannam.ac.kr)

increased, the separation factor increased while the permeation flux decreased. The separation factor slightly decreased and permeation flux increased with increasing feed water content. As a result, it could be considered that PVA-PAM membranes suppressed the plasticization effect even in the range of high water concentration in feed.

Keywords : poly(vinyl alcohol), poly(acrylic acid-co maleic anhydride), pervaporation, polymeric crosslinking agent, plasticization effect

1. 서 론

투과증발공정은 공비혼합물의 분리, 이성질체의 분리, 비등점이 비슷한 액체혼합물의 분리에 유용하게 이용이 되는 공정으로, 1980년대에 들어서 알콜수용액의 탈수에 관한 연구가 급격하게 진행되면서 독일의 GFT사(현재 Sultzer사)에 의하여 폴리비닐알콜(poly(vinyl alcohol), PVA)를 이용한 복합막을 개발하여 평판형모듈을 사용하여 상용화를 완성하였다[1]. 이후에 다양한 막재료들을 이용하여 알콜수용액을 분리하는 연구들이 수행되어 왔으며, 특히 알콜수용액의 탈수에 관한 연구가 주를 이루어 왔다. 에탄올수용액의 경우 에탄올수용액의 공비점 전후에서 일반적인 분리법인 증류법으로 분리가 어려운 점을 들어 투과증발법을 이용하여 고순도의 에탄올을 생산하는 것이 주목적이 되어 왔다. 이렇게 생산된 에탄올은 주정, 석유화학물의 원료, 그리고 가솔린의 옥탄가 향상제로 사용이 되고 있다. 우리나라에서는 여러 가지 종류의 합산소연료들을 이용한 가솔린의 옥탄가 향상제가 판매되고 있지만, 중남미 지방의 경우에는 에탄올을 주원료로 하는 자동차들이 운행되고 있고, 미국 중서부 지방에서는 에탄올의 함량이 10% 정도 되는 가솔린이 판매되고 있다[2]. 또한 알콜계의 대표적인 응용사례로 반도체 생산공정에서 세정액으로 사용하는 이소프로판올의 탈수에 관심을 가진 연구들이 진행되어 왔다. 반도체세정공정에서 물을 사용하는 경우에 증발시 나타나는 흔적들을 제거하기 위하여 이소프로판올을 세정제로 사용하는데, 이렇게 사용되는 이소프로판올은 고순도이기 때문에, 세정제 폐액으로부터 물을 선택적으로 제거해서 다시 공정에 재사용하는 공정을, PVA와 키토산등의 막을 이용하는 투과증발공정을 이용하여 상업화한 바 있다[3,4].

투과증발공정에서 중요시 되는 것은 막재료의 선택으로 PVA가 에탄올 수용액의 투과증발에 유용한

물질임이 밝혀진 후에도 많은 연구자들이 지속적으로 보다 효과적이고 우수한 막재료의 발전을 위하여 연구를 진행시켜 왔다. 대부분의 연구자들은 독특한 특성을 가지는 고분자물질이나 무기막등을 개발하고자 하였으며, 그중에는 우수한 물성과 투과증발특성을 지닌 PVA의 개질과 변성을 통한 막재료의 향상을 이루고자 하였다.

또한 PVA는 우수한 기계적물성과 인체적합성으로 인하여 생체고분자로서의 응용도 활발히 전개되고 있는 물질이며, 특히 폴리아크릴산(Poly(acrylic acid), PAAc) 또한 우수한 특성으로 인하여 PVA와 블렌드하여 사용하거나 PVA의 물리적가교체와 PAAc의 그물상형태간의 상호침투고분자(IPN; Interpenetrating Polymer Network)형태의 수화겔을 제조하여 수화겔의 자극감응성 특성, 방출특성 등을 주로 연구하고 있다[5-8].

이러한 PVA/PAAc블렌드는 Mulder 등에 의해서 블렌드가 하나의 유리전이온도를 나타내는 것으로 상분리가 없는 균일한 형태의 블렌드임이 밝혀진 바 있다[9]. Mulder 등은 이 막을 이용하여 톨루엔과 에탄올 혼합용액으로부터 비극성의 톨루엔으로부터 비극성의 에탄올을 선택적으로 제거하는데 우수한 결과를 얻어서 발표한 바 있다[10]. 또한 같은 형태의 막으로 Rhim 등은 대표적인 극성/비극성계인 MTBE(methyl t-butyl ether)/에탄올 혼합용액으로부터 에탄올을 선택적으로 제거하였다. 이 연구에서 Rhim 등은 공급액온도 50℃의 MTBE/MeOH=80/20의 용액에 대하여 PVA/PAAc=85/15의 막을 사용하였을 때 투과유량 10 g/m² hr 및 선택도 4000의 우수한 결과를 확인하여 보고하였다[11].

PVA/PAAc 블렌드 막의 경우 120-150℃의 온도에서 1시간 이상 반응시키는 경우 PVA의 -OH기와 PAAc의 -COOH기 사이의 에스테르화반응에 의한 가교반응이 나타나는 것으로 알려져 있다[12]. 이러한 반응사이트를 가지는 고분자전해질 사이에 일어나

는 가교반응을 이용하여 막을 가교하는 방법은 수화 겔이나 투과증발막을 제조하는 널리 알려져 있는 방법중의 하나이다. 특히 Lee 등은 고분자전해질의 블렌드하는 경우에 특수한 조건하에서 고분자전해질 간에 착체를 형성하여서 강한 가교구조를 형성하는 고분자전해질착체막을 제조하여 착체에 의하여 나타나는 강한 극성으로부터 알콜수용액의 탈수, 극성/비극성 액체혼합물의 분리에 유용한 막을 보고한 바 있다 [4,13]. 특히 고분자와 고분자간에 이루어지는 가교결합의 형태는 한쪽의 고분자가 고분자가교제의 역할을 하는바, 우수한 가교효과를 나타냄과 동시에 수화겔등에서 우수한 팽윤억제효과를 더해서 기계적물성에 기여하고 있다.

본 연구에서는 기존의 투과증발막의 재료로 널리 알려진 PVA를 고분자 가교제인 Poly(acrylic acid-co-maleic anhydride)를 이용하여 가교하여, PVA와 PAAc의 우수한 투과증발특성을 유지하면서, 고분자가교제에 의한 팽윤효과가 억제되어 전반적인 에탄올 탈수 성능이 향상된 막을 제조하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 재료 및 시약

PVA는 분자량 50,000, 검화도 100%인 제품을 Aldrich 사로부터 구입하여 사용하였다. 가교제로 사용한 PAM은 분자량 3,000, 밀도 1.23 g/mL인 제품을 Aldrich 사로부터 구입하여 전처리 없이 사용하였다. 투과증발의 공급액 제조를 위하여 사용한 에탄올은 Junsei(Tokyo, Japan)의 1급 시약을 정제없이 사용하였으며, 초순수는 SK Chemical사로부터 구입한 초순수 장치를 이용하여 얻었다.

2.2. 막의 제조

PVA는 95℃ 물에 녹여서 수용액을 만든 후에, 균일한 혼합용액을 얻기 위하여 PVA수용액과 PAM수용액의 두 용액을 PAM의 조성을 변화시켜가면서 혼합하여 24시간 교반하여 캐스팅용액을 제조하였다. 제조한 캐스팅용액을 깨끗한 Plexiglass 위에 캐스팅 나이프를 이용하여 제막하였다. 유리판 위에 제막한 용액은 Fume Hood 안에 방치하여 용매가 증발하도록 하여 최종적으로 균일한 막을 얻을 수 있었다. 최종적으로 얻어진 막은 150℃로 온도가 조절된 강제순환식 건조기에서 1시간동안 처리하여 최종적으로

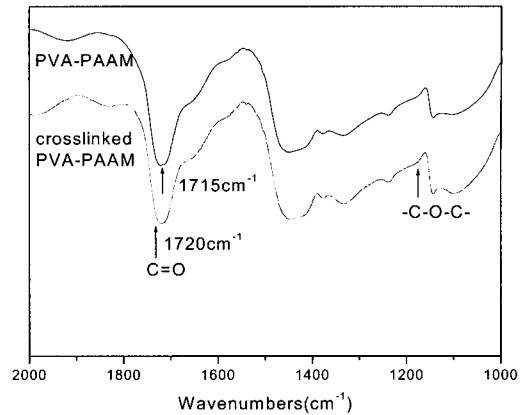


Fig. 1. FT-IR spectra of PVA-PAAM and crosslinked PVA-PAAM membranes.

가교된 막을 제조하였다. 최종적으로 얻어진 막의 두께는 50 μm였다. 제조된 막은 투과증발분리에 사용되어질 에탄올수용액에 24시간 이상 침지시켜 보관하였다.

2.3. 투과증발실험

본 연구에서 사용된 막 셀, 투과증발장치 그리고 투과증발실험에 관한 자세한 실험방법은 참고문헌에 자세히 나타나있다[11]. 투과증발실험에 사용된 막의 유효면적은 14.2 cm²이었으며, 투과증발실험은 60℃에서 실시하였다. 투과증발실험에 사용한 공급액은 에탄올 수용액을 사용하였으며, 공급액과 투과액의 조성은 Porapack Q로 충전된 칼럼이 장착된 기체크로마토그래피 (영인과학 Model 680D)로 측정하였다. 선택도(α)를 계산하기 위하여 다음의 식을 사용하였다.

$$\alpha_{water/ethanol} = \frac{y_{water}/y_{ethanol}}{x_{water}/x_{ethanol}}$$

여기서 x는 원액의 조성을 그리고 y는 투과액의 조성을 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PVA-PAM막의 물성

Fig. 1에 가교하기전과 150℃에서 가교한 PVA-PAM막의 FT-IR spectra를 비교하였다. PAM의 경우에 제조시에 maleic anhydride의 anhydride 기가 두개

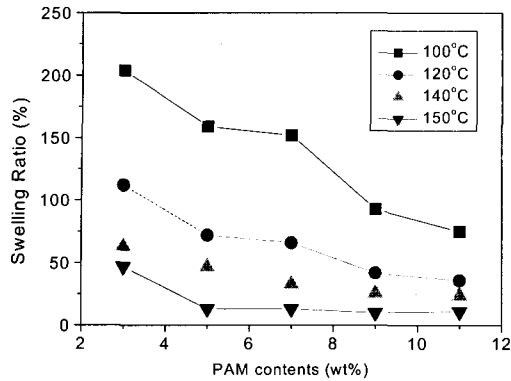


Fig. 2. Water swelling ratio of PVA-PAAM membranes with different crosslinking temperatures.

의 carboxylic acid 기로 변화되면서 전체적으로 carboxylic acid 기에 의해서 나타나는 C=O기에 의한 피크가 강하게 나타나기 때문에, PVA-PAM막의 경우에도 강한 C=O 피크가 특성피크로 관찰이 되고 있다. 이러한 carboxylic acid에 의한 C=O 피크는 약 1715 cm^{-1} 에서 관찰이 되고 있으며, 가교가 진행된 PVA-PAM막의 경우 에스테르화에 의해서 C=O 피크가 1720 cm^{-1} 쪽으로 이동되는 것이 관찰되고, 1145 cm^{-1} 에서 관찰되는 에스테르의 특성피크인 C-O-C 대칭신축진동에 의한 피크가 소량 증가하는 것으로 가교반응이 진행된 것을 확인할 수 있었다. 또한 가교반응의 확인을 위하여 가교된 PVA-PAM 막을 100°C 의 끓는 물에 넣어서 1시간 정도 방치한 후에 무게변화를 측정할 결과 무게변화가 나타나지 않는 것을 관찰하였으며, 이것으로 PVA가 효과적으로 가교되었다는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 2에 PAM함량에 따른 PVA-PAM 막의 수팽윤도(swelling ratio)를 나타내었다. 수팽윤도는 다음의 식에 의해서 구할 수 있다.

$$\text{Swelling Ratio}(\%) = \frac{W_s - W_d}{W_d} \times 100$$

여기서 W_s 는 건조된 상태의 막의 무게이고, W_d 는 팽윤된 상태의 막의 무게를 뜻한다.

그림에서 보여지듯이 PAM의 함량이 증가할수록 PVA-PAM 막의 수팽윤도는 점차 감소하는 것으로 나타나며, 이는 가교제의 함량이 높아질수록 가교도가 높아지면서 고분자사슬의 움직임이 억제됨으로써 물분자의 팽윤에 의한 사슬의 풀림에 대하여 억

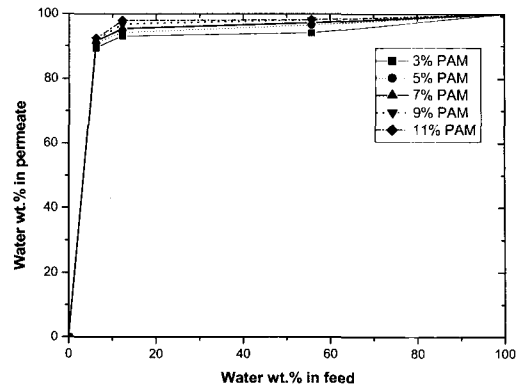


Fig. 3. Effect of feed water concentration on pervaporation performance of aqueous ethanol solution through PVA-PAAM membranes.

제가 심하게 나타나기 때문이라고 할 수 있다. 특히 고분자가교제를 사용하는 경우 고분자사슬이 가지는 많은 가교점에 의해서 가교밀도가 높아지고, 사슬과 사슬간의 얽힘에 의하여 가교효과가 더욱 높아진다고 할 수 있다. 또한 가교온도를 상승시킬수록 흡수율이 감소하는 경향을 나타내고 있는데, 이는 가교온도가 올라갈수록 가교반응이 더욱 진행되는 것으로 이해될 수 있다. PVA-PAAM 막의 수팽윤도를 다른 PVA 막들의 수팽윤도와 비교할 경우 glutaraldehyde로 가교된 PVA 막의 경우 수팽윤도가 420%[3], PVA/ PVP(poly N-vinylpyrrolidone) 블렌드의 방사선 가교의 경우 수천%를 나타내는 것으로 보고된 바 있으며 [17], 이는 PVA-PAAM 막이 팽윤억제 효과가 다른 가교 PVA 막에 비해서 우수하다는 것을 보여주는 것이다.

3.2. PVA-PAM막의 투과증발특성

Fig. 3에 공급액의 조성변화에 따른 PVA-PAM 막의 에탄올에 대한 투과증발 특성을 나타내었다. 그림에서 보여지는 바와 같이 전반적인 공급액 범위에서 투과액중의 물의 농도가 높아서 우수한 에탄올 선택도를 나타내는 것을 볼 수 있으며, PAM의 조성이 증가할수록 선택도가 더욱 증가하는 것을 관찰할 수 있다. 일반적으로 친수성이 매우 우수한 투과증발막의 경우 물의 농도가 증가하는 낮은 에탄올 농도의 공급액 범위에서는 물에 대한 친화도가 증가하면서 물에 의해서 팽윤이 되고 막 내부의 공간이 증가하면서 결과적으로 나타나는 가소화효과에 의해서 에탄올의 투과도가 같이 증가하면서 선택도의 감

소가 나타나는 경향이 보고되고 있다. 특히 에탄올 탈수에 있어서 성공한 상용화막으로 알려진 Sultzer (전 GFT)사의 PVA 막의 경우에는 에탄올의 농도가 80% 이하인 경우에 성능의 감소와 더불어 막의 기계적물성의 저하가 나타나기에 사용을 권장하지 않고 있는 실정이다. 그렇지만 본 PVA-PAM 막의 경우에는 전반적인 공급액 범위에서 가소화효과가 나타나지 않고 우수한 선택도를 나타내는 특성을 보이고 있다. Lee 등에서 의해서 보고된 바에 의하면 천연계 고분자인 키토산을 가교하는데 있어서 Poly(acrylic acid)를 사용하는 경우에, 이 두 고분자는 고분자전해질 착체를 형성하면서 고분자가교체에 의한 가교가 일어남으로써 에탄올과 이소프로판올 수용액의 전체 공급액범위에서 물분자에 의한 가소화효과가 나타나지 않고 물에 대한 매우 우수한 선택도를 보이는 결과를 나타내었다[13]. 본 연구에서 사용된 PVA-PAM 막의 경우에도 마찬가지로 고분자가교체인 PVA-PAM을 사용함으로써 PAAC-co-MA가 가지는 친수성효과가 나타남과 동시에 고분자사슬과 PVA 사슬간의 가교가 이루어져서 가교가 보다 치밀해지고, 물분자에 의한 가소화효과를 최소화할 수 있는 억제 메카니즘이 작용한 것으로 설명할 수 있다.

이는 수화결에 있어서 겔을 수화시키는 물분자를 결합물분자(bound water)와 자유물분자(free water)로 나누는 것으로도 설명을 할 수 있다[14]. 수화결에 물분자가 침투해 들어가는 일반적인 메카니즘을 보면 먼저 고분자사슬이 가지고 있는 극성, 친수성기에 물분자가 들어가서 달라붙게 되고(이를 일차 결합물분자라고 한다), 이차적으로 사슬 내의 극성기들이 물분자에 의해서 수화가 되면 가교구조가 팽윤이 되면서 소수성기들에 노출되면서 소수성기와도 상호작용을 가지게 된다 (이를 2차 결합물분자라고 한다). 결합물분자들이 극성기나 친수성기에 결합하고 나면, 삼투압에 의해서 물분자들이 고분자사슬로 침투하게 되고, 이에 맞서서 고분자의 탄성에 의한 수축력이 작용하게 되어서 최종적으로 평형수화상태에 다다르게 되는 것이다. 이렇게 결합물분자외에 추가적으로 고분자사슬 사이에 침투한 물분자를 자유물분자라고 하는 것이며, 이것들은 주로 고분자사슬 사이에 형성되는 커다란 공극, 마크로포아, 또는 보이드를 채우게 된다.

즉 일반적인 가교고분자의 경우에 고분자 네트워크가 만드는 탄성력에 의해서 일정 정도의 가소화효

과를 감소시킬 수도 있지만 고분자사슬간의 간격이 어느 정도 느슨하기 때문에 자유물분자들이 충분히 들어갈 수 있게 되어서 가소화효과가 더욱 크게 나타나게 된다. 그렇지만 고분자가교체를 사용하는 경우에 고분자사슬간에 가교결합이 이루어지게 되어서 고분자사슬간의 간격을 더욱 조밀하게 만들고, 또한 고분자사슬간의 얽힘이 더욱 커져서 고분자사슬의 움직임이 더욱 힘들게 되는 효과를 만들게 된다. 최종적으로 이러한 구조는 물분자의 투과도 더욱 어렵게 하여 자유물분자의 양이 줄기는 하지만 과도하게 팽윤된 물분자에 의해서 나타나는 가소화를 최소화할 수 있게 할 수 있는 것이다. 그러므로, 고분자가교체를 사용하는 경우에는 고분자 자체가 가지는 물분자에 대하여 친화성이 높은 사이트들이 유지되면서, 고분자가교체에 의한 물리적가교점이 늘어나면서 팽윤이 억제되는 효과를 가져오며, 이것은 즉 bound water의 양은 유지되면서 free water의 양이 감소한다는 것을 뜻한다. 결과적으로 bound water의 양이 유지되면서 free water의 양이 감소하는 것은 물에 대한 선택도는 유지되면서, 물분자의 팽윤에 의한 가소화효과는 감소한다는 것을 의미하는 것이다.

또한 Yamaguchi 등도 고분자의 팽윤에 의해서 나타나는 가소화효과에 의한 선택도의 감소를 극복하기 위하여 팽윤을 최대한으로 억제하기 위한 방법으로 팽윤을 억제할 수 있는 지지체의 공극안에 단량체를 플라즈마로 중합하는 방법을 사용하여 pore-filling 막을 제조하는 방법을 보고한 바 있다 [16]. 이 보고에 의하면 유기물에 대하여 선택성이 우수한 아크릴계 단량체를 이용한 고분자의 경우 우수한 선택도에 의해서 팽윤도가 증가함으로써 나타나는 가소화효과에 의한 선택도의 감소를, 내화학성이 우수한 폴리올레핀계 다공성막을 지지체로 사용함으로써 유기물이 팽윤되지 않는 지지체가 고분자의 팽윤을 억제함으로써 선택도의 감소를 저지할 수 있는 역할을 하는 것으로 나타나 있다.

Fig. 4와 5에 PAM 함량에 따른 투과증발의 선택도와 투과유량의 변화를 나타내었다. 고분자가교체인 PAM의 함량이 증가할수록 투과유량이 점차적으로 감소하는 경향을 볼 수가 있다. 특히 공급액 중의 에탄올의 농도가 44.5중량%일 경우에 PAM의 함량이 3중량%에서 11중량%로 증가함에 따라서 투과량이 4099 g/m² hr에서 1043 g/m² hr로 감소하는 경향을 볼 수가 있는데, 에탄올이 40중량%대인 공급액의 조성

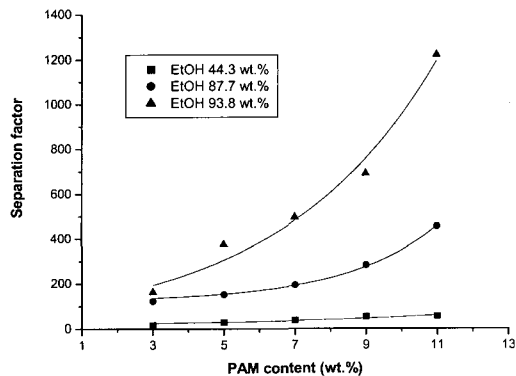


Fig. 4. Effect of PAM contents in PVA-PAAM membrane on separation factor for the pervaporation performance of aqueous ethanol solution.

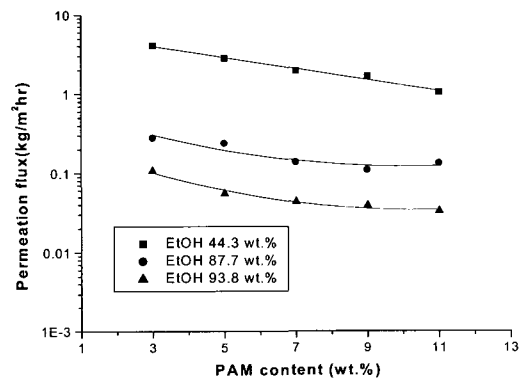


Fig. 5. Effect of PAM contents in PVA-PAAM membrane on permeation flux for the pervaporation performance of aqueous ethanol solution.

에서 투과액 중의 에탄올의 함량이 90중량% 이상을 유지하면서 $1000 \text{ g/m}^2 \text{ hr}$ 의 투과유량을 나타내는 것은 이러한 낮은 에탄올 공급액 조성에서 매우 우수한 투과증발 결과라고 할 수 있다. 고분자가교제인 PAM의 함량이 증가할수록 PVA와 매우 균일한 형태로 혼합된 PAM 사슬들과 PVA 사슬들 간에 효과적인 가교결합이 일어남으로써 PVA 사슬간격을 좁혀 주고, PVA 사슬들의 운동성을 감소시켜서 투과유량이 점차 감소하는 경향을 나타내며, 사슬간 간격과 운동성의 감소로 인하여 투과분자들의 운동성에도 영향을 미쳐서 보다 큰 분자인 에탄올분자의 확산을 저해함으로써 선택도를 높이는 효과를 가져오게 되는 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 PAV에 고분자가교제인 PAM을 일정비율로 혼합하면서 제조한 가교 PVA-PAM 막을 제조하였다. 제조한 다양한 함량이 PAM을 함유하는 PVA-PAM 막을 이용하여 에탄올 수용액의 조성조작온도를 변화시키면서 투과증발특성을 관찰하였다.

- (1) PVA는 PAAM에 의해서 효과적으로 가교가 되었으며, 가교제의 농도가 증가할수록 수평윤도가 감소하는 경향을 나타냈고, 일반적인 가교 PVA에 비해서 낮은 수평윤도를 나타내었다.
- (2) 공급액 중의 에탄올의 농도가 증가할수록 선택도는 증가하고, 투과유량은 감소하는 경향을 나타내었으며, PVA-PAAM-3의 경우 공급액 중의 에탄올의 농도가 93.8중량%에서 투과유량 $107 \text{ g/m}^2 \text{ hr}$, 선택도 162를 나타내어 에탄올혼합물의 공비점을 효과적으로 넘어설 수 있는 막성능을 나타내었다.
- (3) 고분자가교제인 PAM의 농도가 증가할수록 투과유량은 감소하고 선택도는 증가하는 경향을 나타내었다. 특히 공급액 중 물의 농도가 55.5%로 물의 농도가 높은 공급액 조성에서도 우수한 선택도를 나타내었다. 이는 고분자가교제인 PAM에 의한 팽윤억제효과에 의한 것으로 해석되어지며, PVA-PAM-11의 경우 투과유량 $1042 \text{ g/m}^2 \text{ hr}$, 선택도 55의 우수한 결과를 나타내었다.
- (4) 본 연구에서 제조한 막들은 기존의 투과증발 막에 비해서 전반적인 공급액 조성에서 우수한 선택도를 나타내었다.

참 고 문 헌

1. <http://www.sulzerchemtech.com/>
2. Y. M. Lee, S. Y. Nam, J. K. Yoo, and K. O. Yoo, "Dehydration of alcohol solutions through crosslinked chitosan composite membranes. III. Effects of substrate, Neutralization and active layer thickness on pervaporation of water/Ethanol mixture," *Membrane Journal*, 6(4), 250 (1996)
3. S. Y. Nam, H. J. Chun, and Y. M. Lee,

- “Pervaporation separation of water/isopropanol mixtures through carboxymethylated poly(vinyl alcohol) composite membranes”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **72**(2), 241 (1999)
4. S. Y. Nam and Y. M. Lee, “Pervaporation and properties of chitosan-poly (acrylic acid) complex membranes”, *J. Membr. Sci.*, **135**, 161 (1997)
 5. S. Y. Kim, H. S. Shin, Y. M. Lee, and C. N. Jeong, “Properties of electroresponsive poly(vinyl alcohol)/poly(acrylic acid) IPN hydrogels under an electric stimulus”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 1675 (1999)
 6. Z. Maolin, L. Jun, Y. Min, and H. Hongfei, “The swelling behavior of radiation prepared semi-interpenetrating polymer networks composed of polyNIPAAm and hydrophilic polymers”, *Radiation Physics and Chemistry*, **58**, 397 (2000)
 7. S. Y. Kim and Y. M. Lee, “Drug release behavior of electrical responsive poly(vinyl alcohol)/poly (acrylic acid) IPN hydrogels under an electric stimulus”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 1752 (1999)
 8. H. S. Shin, S. Y. Kim, Y. M. Lee, K. H. Lee, S. J. Kim, and C. E. Rogers, “Permeation of solutes through interpenetrating polymer network hydrogels composed of poly(vinyl alcohol) and poly (acrylic acid)”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, 479 (1998)
 9. H. C. Park and M. H. V. Mulder, “Pervaporation of alcohol-toluene mixtures through polymer blend membranes of poly(acrylic acid) and poly(vinyl alcohol)”, *J. Membr. Sci.*, **90**, 265 (1994)
 10. H. C. Park, R. M. Meertens, and M. H. V. Mulder, “Sorption of alcohol-toluene mixtures in poly(acrylic acid)-poly(vinyl alcohol) blend membranes and its role on pervaporation”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 4408 (1998)
 11. J. W. Rhim and Y. K. Kim, “Pervaporation separation of MTBE-methanol mixture using PVA/PAA crosslinked membranes”, *Membrane Journal*, **8**, 235 (1998)
 12. C. Vauclair, H. Tarjus, and P. Schaetzel, “Permselective properties of PVA-PAA blended membrane used for dehydration of fusel oil by pervaporation”, *J. Membr. Sci.*, **125**, 293 (1997)
 13. S. Y. Nam and Y. M. Lee, “Pervaporation of water/isopropanol mixtures through polyaniline membranes doped with poly(acrylic acid)”, *J. Membr. Sci.*, **159**, 41 (1999)
 14. A. S. Hoffman, “Hydrogels for biomedical applications”, *Advanced Drug Delivery Reviews*, **43**, 3 (2002)
 15. H. S. Shin, C. S. Lee, J. H. Chun, S. Y. Chung, J. W. Rhim, and S. Y. Nam, “Preparation and characterization of ion exchange membrane for direct methanol fuel cell”, *Accepted in Membrane Journal* (2002)
 16. T. Yamaguchi, S. Nakao, and S. Kimura, “Swelling behavior of filling type membrane”, *J. Polym. Sci., Part B. Polym. Physics*, **35**(3), 469 (1997)
 17. Y. C. Noh and K. R. Park, “Preparation and properties of PVA/PVP hydrogels containing chitosan by radiation”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **85**, 1787 (2002)