

PVA/PSSA-MA/THS-PSA 막의 수증기 투과특성에 관한 연구

조 현 일·김 대 훈·하 성 용**·남 상 용***·임 지 원*†

*한남대학교 생명·나노 과학대학 나노생명화학공학과, **(주)에어레인,
***경상대학교 공과대학 고분자공학과, 공학연구원, i-Cube사업단
(2007년 5월 24일 접수, 2007년 6월 11일 채택)

Permeation Characteristics of Water Vapor Through PVA/PSSA-MA/THS-PSA Membranes

Hyun Il Cho, Dae Hoon Kim, Seong Yong Ha**, Sang Yong Nam***, and Ji Won Rhim*†

*Department of Chemical Engineering, Hannam University, 461-6 Jeonmin Dong, Yuseong-Gu, Daejeon 305-811, Korea

**AIRRANE Co., Ltd. 217-2 Shinsung-Dong, Yuseong-Gu, Daejeon 305-805, Korea

***Department of Polymer Science and Engineering, Engineering Research Institute, i-Cube Center,
Gyeongsang National University, Jinju 600-791, Korea

(Received May 24, 2007, Accepted June 11, 2007)

요 약: 본 연구에서는 공기 중의 수분을 선택적으로 제거하기 위해 poly(vinyl alcohol) (PVA)에 가교제로서 poly(styrene sulfonic acid-co-maleic acid) (PSSA-MA)와 막의 물에 대한 선택적 분리 특성을 향상시키기 위해 3-(trihydroxysilyl)-1-propanesulfonic acid (THS-PSA)를 첨가하여 막을 제조하였다. PSSA-MA와 THS-PSA의 양과 가교온도를 변화시켜 가며 막을 제조하였다. 또한 제조된 막의 분리특성을 살펴보기 위해 동적증기용해도와 증기투과 실험을 수행하였다. 동적증기용해도 실험으로부터 가교온도의 증가는 평형 용해 상태에 도달하는데 더 오래 걸리는 것을 알 수 있었다. 120°C에서 제조된 PVA/PSSA-MA (3%)/THA-PSA (7%) 막이 35°C에서 가장 투과도가 높은 480 barrer를 나타내었다.

Abstract: In this study, 3-(trihydroxysilyl)-1-propanesulfonic acid (THS-PSA) was added to poly(vinyl alcohol) (PVA) membranes crosslinked with poly(styrene sulfonic acid-co-maleic acid) (PSSA-MA) to improve the separation characteristics toward water vapors in the air. The prepared membranes varying both PSSA-MA and THS-PSA amounts were also synthesized at different crosslinking temperatures. Then, in order to investigate the separation characteristics of the resulting membranes, the dynamic vapor sorption (DVS) and vapor permeation experiments were carried out. The increase of crosslinking temperature showed longer time to reach the equilibrium sorption state from the dynamic vapor sorption experiments. PVA/PSSA-MA (3%)/THA-PSA (7%) prepared at 120°C gave the highest permeability of 480 barrer at 35°C.

Keywords: poly(vinyl alcohol), poly(styrene sulfonic acid-co-maleic acid), 3-(trihydroxysilyl)-1-propanesulfonic acid, dynamic vapor sorption, vapor permeation

1. 서 론

산업전반에 걸쳐 많이 이용하는 공압설비의 경우 압축공기 중의 수분은 Pipe line 내에 부식 및 scale을 일으켜 각종기기의 공기 통로를 막게 되는 불순물을 형성하거나, 수분 및 유분과 혼합하여 밸브의 고착, 계기의 막힘 또는 공압 기기의 오작동을 일으키며, 이러한 사

고 외에도 모터나 기구의 용량 및 효율을 떨어뜨려 Fig. 1에 보는 것과 같은 막대한 비용의 증가를 보인다[1].

이에 따라 공기 중에 존재하는 수분을 제어하기 위한 우리 산업전반에서 다방면의 해결방안들이 제시되고 있다. 현재 가장 상용화된 제습 방식은 냉각식 건식공기로서 이슬점이 4~10°C일 때의 외부기온이 영하의 날씨에서 결빙 현상이 발생할 수 있고, 이에 대해 부가적인 추가 비용이 발생하게 된다. 또한, 운전 중의 전력

†주저자(e-mail : jwrhim@hnu.kr)

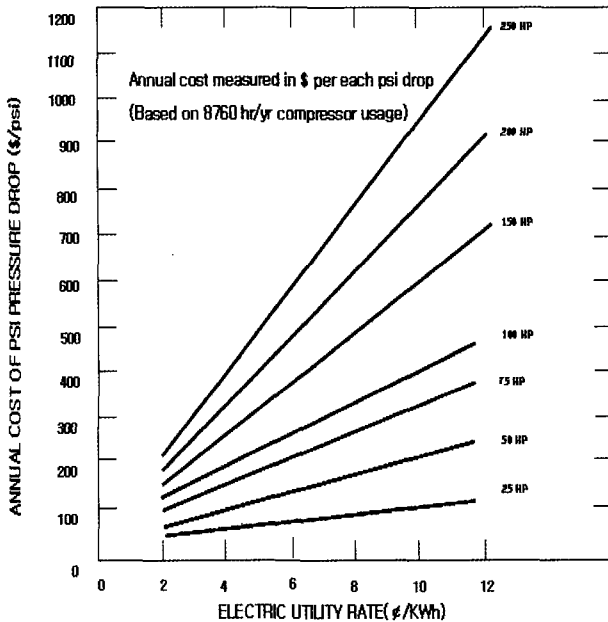


Fig. 1. The dollars and sense of reducing pressure drop [1].

비용 발생, 물의 접촉으로 누전 방지 추가 비용이 발생하게 되고, 압축기의 종류에 관계없이 사용이 가능하나, 기름이나 이물질의 제거에 대한 자체적인 검증이 어려워 기름 등의 유분에 의한 추가 피해가 우려된다[2].

이에 비해 막 공정의 적용은 전기가 필요 없고, 일정한 노점을 가지며 설치공간을 적게 차지하는 등의 이점을 가지고 있다. 또한 이러한 공정은 기존의 냉각식, 흡착식 제습공정에 비해 에너지 소모가 적고 친환경적인 공정으로 적당한 크기로 설치가 가능하며, 모듈화가 가능하다는 장점이 있어 향후 산업용압축가스시장을 중심으로 성장이 가능성 크다.

증기투과 막 분리 공정은 공기제어, 의학기술, 전자산업 등 여러 분야에 응용될 수 있으며 건조 시 발생하는 수증기를 응축시켜 정수과정을 열대우림 지역 물을 이용하는 것에도 사용가능하다[3].

또한, 투과증발 공정과는 달리 막 표면을 통과하는 물질의 상을 변화시키지 않아 공정이 비교적 단순하고, 기체상태의 입자들의 출입으로 농도분극화의 영향 덜 받고 팽윤 현상 역시도 상대적으로 작게 일어나 막의 수명이 길어지는 장점을 가지고 있어, 기체 상태의 물질에 대한 분리공정에 적합한 공정이다[4].

본 연구에서는 막 공정에서 친수성 재료로서 많이 사용되고 친환경적이며, 다른 기체에 대해서는 barrier 역할을 하는 것으로 잘 알려져 있는 poly(vinyl alcohol

(PVA)를 기본 고분자로 선택하였다[5,6]. 여기에 수용성 3-(trihydroxysilyl)-1-propanesulfonic acid (THS-PSA)를 첨가하여 단량체에 존재하는 다수의 hydroxyl 및 sulfonic acid group을 이용하여 막의 성능을 향상시키고자 하였다, PVA-silica, polyamide-silica와 같은 organic-inorganic hybrid 막의 경우 inorganic material이 organic matrix로 침투하여 열처리 과정 중에 빠르고, 심한 축소를 일으켜 원하는 구조와는 다른 구조가 형성되는 결과를 나타낸다. 그리하여 이러한 현상을 억제하기 위해 가교제로 PSSA-MA를 사용하여 막이 열로부터 안정한 구조를 얻을 수 있게 하였고, PSSA-MA의 $-SO_3H$ group의 친수적 성질에 의한 수증기 투과성능 향상을 위해 첨가하였다[7-8].

2. 실험

2.1. 실험 재료 및 시약

충분히 가수화된(99.9%) PVA (Aldrich Co. Milwaukee, USA)는 평균분자량이 89,000~98,000, Poly(styrene sulfonic acid-co-maleic acid) (PSSA_MA)는 평균분자량 20,000 (Aldrich Co. Milwaukee, USA)을 구입하여 10 wt.% 용액으로 제조하여 사용하였다. 수용성 Silicon [3-(trihydroxysilyl)-1-propanesulfonic acid] (THS-PSA)는 평균분자량 202.36 (GELEST Inc., USA)에서 구입하여 정제 없이 사용하였다. 초 순수는 Younglin Pure Water System (Seoul, Korea)으로 생산하였다.

2.2. 막 제조

PVA를 90°C의 초순수에서 6시간 동안 녹여 10 wt.% PVA 용액을 제조하였다. PSSA_MA는 $-SO_3R$ 기가 $-SO_3H$ 또는 $-SO_3Na$ 형태도 존재하므로 완전한 $-SO_3H$ 형태로 치환하기 위해 H_2SO_4 를 당량비로 첨가하였고, 초순수와 함께 10 wt.% PSSA_MA 수용액으로 제조한 후 PVA에 대하여 3~7 wt.%를 각각 첨가하여 상온에서 하루 이상 교반하였다. 제조된 균일용액에 3~7 wt.%의 THS-PSA를 첨가하여 상온에서 하루 이상 강렬하게 교반하였다. 이렇게 제조된 용액을 Gardner knife를 이용하여 유리판에 도포한 다음 상온에서 하루 이상 건조시키고, 떼어낸 후 항온 건조기를 이용, 120~140°C로 각각 1시간 동안 가교하여 25~30 μm 두께의 막을 제조하였다. 실험에 사용된 막은 진공오븐에서 수분을 제거한 후 사용하였다.

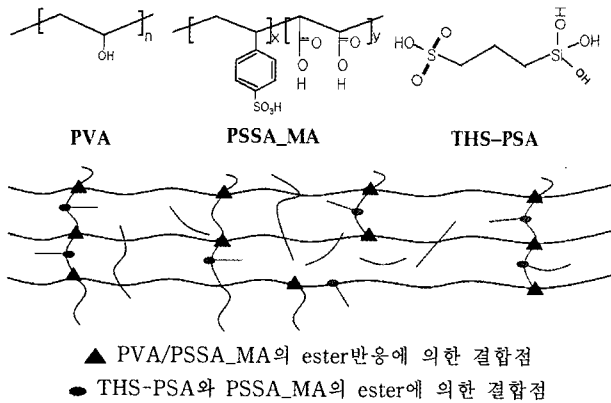


Fig. 2. Postulated chemical structure of PVA/PSSA_MA/THS-PSA membrane.

Fig. 2에서는 막의 구조를 모식화하여 나타낸 것으로 PVA와 PSSA-MA, THS-PSA와 PSSA-MA는 모두 에스테르화반응을 통해 결합하게 된다[9].

2.3. 동적 증기 용해도 실험(Dynamic Vapor Sorption, DVS)

DVS는 수증기에 대한 막의 흡수도 및 친화도의 확인을 위한 실험으로, 시간(min)에 따른 무게의 변화를 측정하였다. 흡수는 흡수를 하고자 하는 소재의 표면적과 친수성이나 소수성의 특성에 따라 영향을 받는다. 실험에서 막의 무게변화가 점차 증가하는 경향에서 안정화되는 경향을 보였을 때의 무게를 기준으로 각 함량 별로 비교를 하게 되며, 이는 시료의 함량 변화에 따른 막의 물에 대한 특성을 알고자 한다. 아래 Fig. 3에서

장치에 대한 모식도를 나타내었다[10,11].

2.4. 증기 투과실험(Vapor Permeation)

본 연구에서 선정된 증기투과공정(Vapor permeation)에 대한 이론을 살펴보면 고분자 막에 증기상의 혼합물 중 한 성분 또는 그 이상의 성분들이 선택 수착(sorption)하여 막을 통해 확산(diffusion)되고 막의 다른 편에서 증발(vaporization)되는 분리공정이다.

아래 Fig. 4, 5는 증기 투과 실험의 대한 모식도와 증기투과 셀을 나타낸 것이다. 증기투과 셀(Fig. 5)은 각 조성에 따른 공급액이 온도에 따라 공급액에 포화증기가 막 표면에 공급될 수 있도록 설계되었다. 막의 유효 단면적은 19.63 cm²이며 원액조는 50 mL의 용량을 갖는다. 공급액의 온도를 유지하기 위해 항온조를 설치하였다. 투과측 압력은 진공펌프를 이용하여 5 × 10⁻⁴ (Torr)의 일정한 압력을 유지하였으며, 공급액은 초순수를 사용하였으며, 투과온도는 각각 25, 35°C로 실험하였다. 실험에서 얻는 수증기에 대한 투과도는 다음과 같은 관계식으로 얻을 수 있다.

$$Permeability (barrer) = \frac{10^{-10} \cdot V(STP) \cdot L}{A \cdot t \cdot \Delta P} \quad (1)$$

위의 관계식에서 A는 막의 유효단면적(cm²), t는 투과시간(s) ΔP는 막상하부의 압력차(cmHg), V는 증기의 투과량(cm³), L은 막의 두께(μm) 나타내고 있다[12].

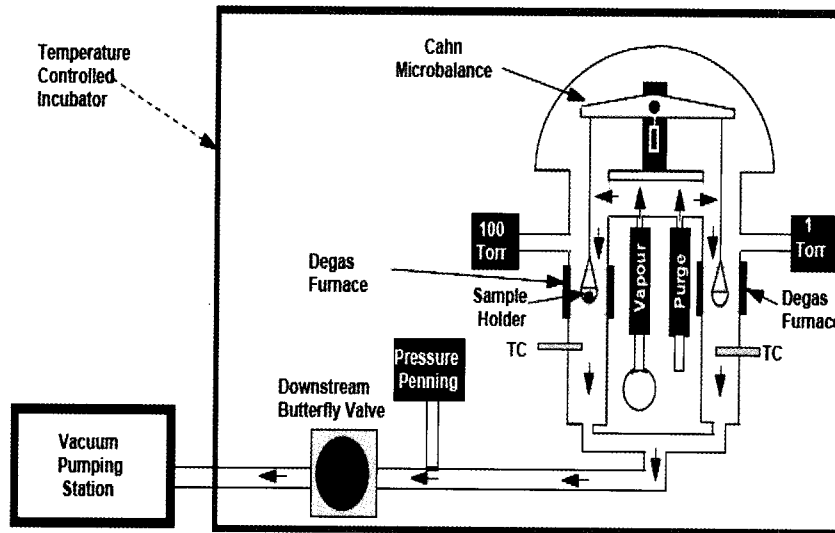


Fig. 3. Schematic diagram of the dynamic vapor sorption apparatus.

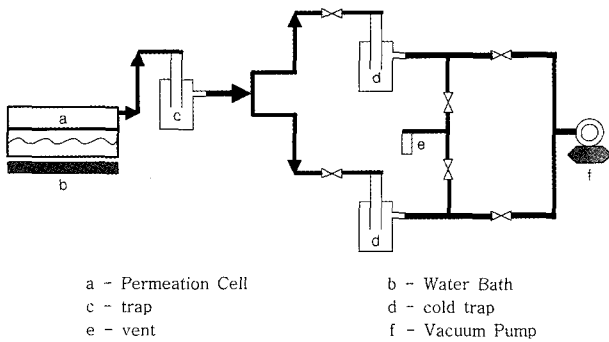


Fig. 4. Schematic diagram of vapor permeation apparatus.

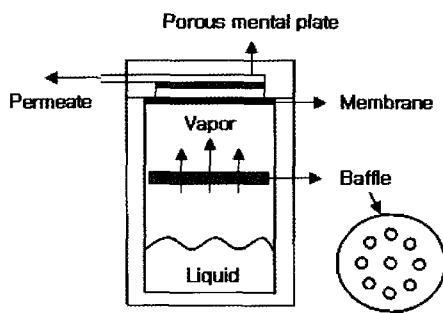


Fig. 5. Configuration of the vapor permeation cell.

3. 결과 및 고찰

3.1. 동적 증기 용해도 실험(Dynamic Vacuum Sorption, DVS)

Fig. 6과 7은 PSSA_MA와 THS-PSA의 각각의 함량과 가교온도에 따른 동적용해도 실험결과를 나타내었다.

Fig. 6에서 보는 바와 같이 PSSA_MA의 함량이 증가할수록 막 내의 증기용해도는 증가하였는데 이는 PSSA_MA의 -COOH기와 -SO₃H기의 증가로 인한 것으로 생각되며, 이는 가교온도가 다른 경우에서도 같은 경향이 관찰되었다. 또한 같은 함량의 PSSA_MA의 경우 가교온도를 증가시킬수록 수증기의 용해도가 낮아지는 것을 보여주고 있는데 이는 가교온도의 증가가 시료 간의 반응이 더욱 증가되어 가교도가 증가하여 자유부피 감소로 이어지는 결과를 나타낸다. 그리고 같은 함량의 PSSA_MA의 경우 가교온도를 증가시킬수록 수증기의 용해도가 평형에 도달하는 시간이 길어지는 것을 알 수 있다. 가교온도 120°C의 경우[Fig. 6(a)] 약 10시간 후에 평형에 도달하나 140°C의 경우[Fig. 6(c) 참조] 10시간 이후에도 계속 수증기의 용해가 막 내에 일어나고 있는 것을 보여주고 있다. 이는 가교온도가 120°C에서 제조된 막은 비교적 고분자 구조가 느슨하여 고분자 막

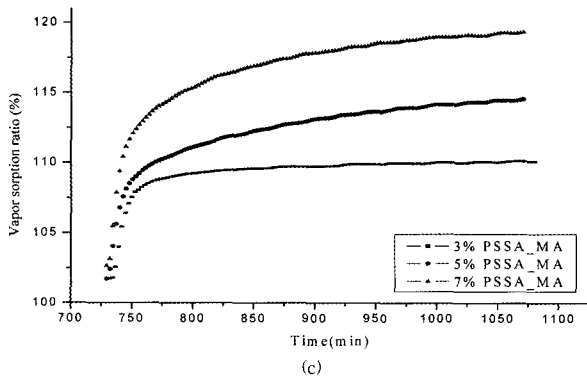
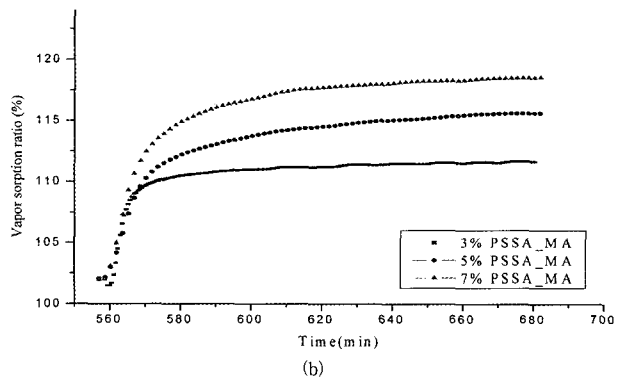
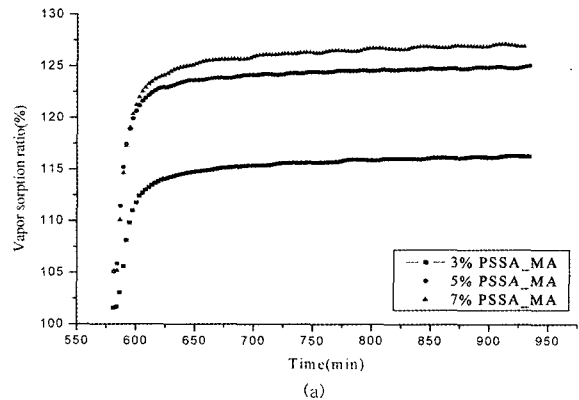


Fig. 6. Dynamic Vapor Sorption (DVS) curve of various PSSA_MA contents with the fixed amounts of 3 wt.% THS-PSA as a function of crosslinking temperature (a) Crosslinked at 120°C for 1 h (b) Crosslinked at 130°C for 1 h (c) Crosslinked at 140°C for 1 h.

내의 자유부피 공간에 물 분자가 차지하면서 주위 고분자 사슬 간에 평형상태가 가교온도 140°C의 경우보다 빠른 속도로 진행되었음을 나타낸다.

Fig. 7은 PVA에 대하여 PSSA_MA 함량을 3 wt.%로 고정시키고 THS-PSA 함량을 3, 5, 7 wt.%로 변경한 막에 대해서 증기용해도 실험을 수행한 결과이다. Fig. 6의 결과와 유사한 경향들이 관찰되어지는데 예를 들어

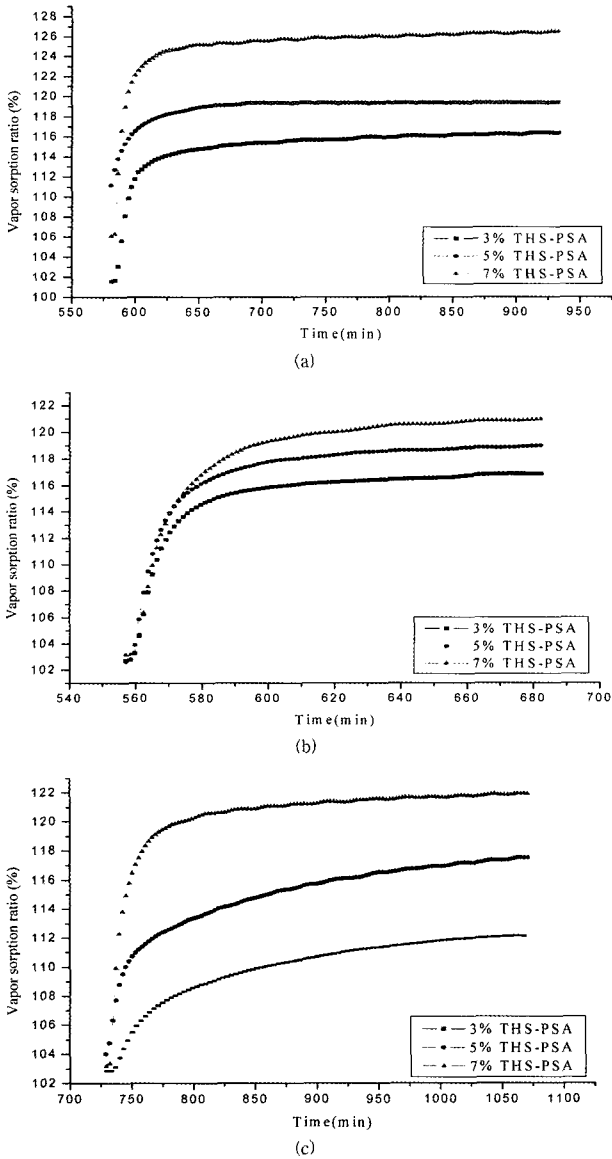


Fig. 7. Dynamic Vapor Sorption (DVS) curve of various THS-PSA contents with the fixed amounts of 3%PSSA_MA as a function of crosslinking temperature (a) Crosslink at 120°C for 1 h (b) Crosslink at 130°C for 1 h (c) Crosslink at 140°C for 1 h.

Fig. 7(a)의 경우 THS-PSA의 함량이 증가할수록 증기 용해도 또한 증가한다는 사실이다. 이는 THS-PSA 분자 내의 $-SO_3H$ 와 $-OH$ 기의 증가로 인한 것으로 생각된다.

3.2. 증기투과(Vapor Permeation)

증기투과실험은 앞서의 증기용해실험과 유사하게 PSSA_MA와 THS-PSA의 함량을 각각 일정하게 고정

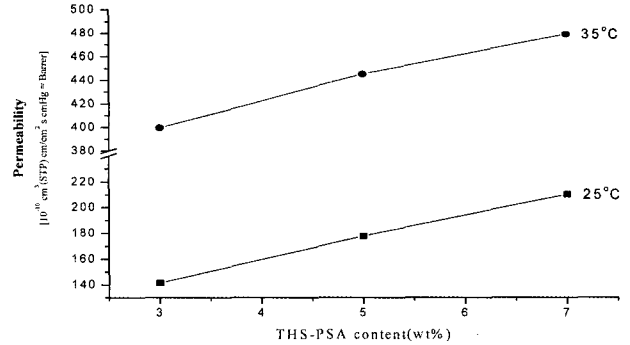


Fig. 8. Permeability of water vapor for PVA/PSSA_MA (3 wt.%) membrane containing various THS-PSA contents (crosslinked at 120°C for 1 h).

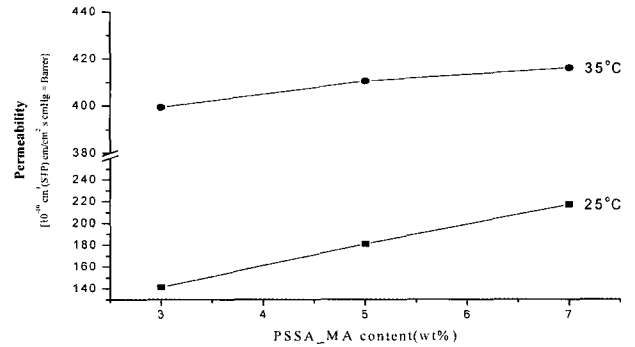


Fig. 9. Permeability of water vapor for 3 wt.% THS-PSA membrane containing various PSSA_MA contents (crosslinked at 120°C for 1 h).

시키는 조건으로 하였으며, 실험 온도는 각각 25, 35°C로 실시하였고 그 결과를 Fig. 8과 9에 각각 나타내었다.

Fig. 8에서 보는 바와 같이 PSSA-MA의 함량을 3 wt.%로 일정하게 고정하고, THS-PSA의 함량을 변화시켰을 때, THS-PSA의 함량이 증가할수록 투과도가 증가하는 경향을 보였다. 이는 THS-PSA에 있는 $-SO_3H$ 기와 $-OH$ 기의 증가로 인한 결과로 생각된다.

또한 Fig. 9에서 3 wt.%의 THS-PSA를 고정하고, PSSA_MA의 함량을 증가시켰을 때, THS-PSA의 첨가에 따른 투과도의 향상이 PSSA_MA의 첨가시보다 투과율에 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있으며. 이는 PSSA_MA의 첨가로 인해 THS-PSA의 실리카가 독립적으로 막 내부에서 구조를 이루는 것을 효과적으로 제어한 결과라고 할 수 있다. 실험 결과 PVA/3 wt.% PSSA_MA/7 wt.% THS-PSA의 함량으로 120°C에서 1 시간 동안 제조한 막의 증기투과 실험에서 약 480 bar⁻¹의 가장 높은 투과도를 보여 주었다.

4. 결 론

공기 중의 수분을 선택적으로 제거하기 위해 poly(vinyl alcohol) (PVA)에 가교제로서 poly(styrene sulfonic acid-co-maleic acid) (PSSA-MA)와 막의 물에 대한 선택적 분리특성을 향상시키기 위해 3-(trihydroxysilyl)-1-propanesulfonic acid (THS-PSA)를 첨가하여 막을 제조하였다. PSSA-MA와 THS-PSA의 양과 가교온도를 변화시켜 가며 막을 제조하였다. 이로부터 다음과 같은 결론을 도출하였다.

(1) PSSA-MA의 함량이 증가할수록 막 내의 증기용해도는 증가하였으며 이는 PSSA-MA의 -COOH기와 -SO₃H기의 증가로 인한 것으로 사료되며, 이는 가교온도가 다른 경우에서도 같은 경향이 관찰되었다.

(2) 가교온도를 증가시킬수록 수증기의 용해도가 낮아지는 경향을 보여주고 있는데 이는 가교온도의 증가가 시료 간의 반응이 더욱 증가하여 자유부피 감소로 이어지는 결과로 인한 것으로 사료된다.

(3) 같은 함량의 PSSA-MA의 경우 가교온도를 증가시킬수록 수증기의 용해도가 평형에 도달하는 시간이 길어지는 경향을 나타내었다.

(4) 증기투과도의 경우 THS-PSA의 함량이 증가할수록 투과도가 증가하는 경향을 보였으며, 이는 THS-PSA에 있는 -SO₃H기와 -OH기의 증가로 인한 결과로 사료된다.

(5) 120°C에서 제조된 PVA/PSSA-MA (3 wt.)/THA-PSA (7 wt.%) 막이 공급액을 35°C로 투과하였을 때 가장 증기투과도가 높은 480 barrer를 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 증기저점개발사업의 지원으로 수행되었기에 이에 감사드립니다(10016676-2005-12).

참 고 문 헌

1. http://www.jemacoflair.co.kr/data/technical/cost_presuredrop.pdf
2. J. W. Rhim, H. Y. Hwang, S. W. Ha, and S. Y. Nam, "Application and Department of Dehumidification- Focusing on membrane Dryer", *Membrane Journal*, **14**(1), 1 (1983).
3. 한국과학기술정보연구원, "나노 기공 소재기술" (1997).
4. D. Gorri, R. Ibanez, and I. Ortiz, "Comparative of the separation of methanol-methyl acetate mixtures by pervaporation and vapor permeation using a commercial membrane", *J. Membr. Sci.*, **280**, 582 (2006).
5. H. I. Cho, M. Y. Seo, D. H. Kim, I. C. Park, S. Y. Nam, and J. W. Seo, "Pervaporation Separation of Water/Ethanol Mixture Using PVA/PSSA-MA Ion Exchange Membrane", *Membrane Journal*, **16**(3), 203 (2006).
6. Z. Maolin, L. Jun, Y. Min, and H. Hongfei, "The swelling behavior of radiation prepared semi-interpenetrating polymer networks composed of poly-NIPAAm and hydrophilic polymers", *Radiation Physics and Chemistry*, **58**, 397 (2000).
7. R. Guo, C. Hu, F. Pan, H. Wu, and Z. Jiang, "PVA-GPTMS/TEOS hybrid pervaporation membrane for dehydration of ethylene glycol aqueous solution", *J. Membr. Sci.*, **281**, 454 (2006).
8. T. I. Yun, M. Y. Seo, H. I. Cho, S. Y. Ha, S. Y. Nam, and J. W. Rhim, "Performance Investigating of water Vapor Permeation using PVA/PSSA-MA Membranes", *Membrane Journal*, **16**(2), 153 (2006).
9. M. S. Kang, Y. J. Choi, and S. H. Moon, "Water-swollen cation-exchange membranes prepared using poly(vinyl alcohol) (PVA)/poly(styrene sulfonic acid-co-maleic acid) (PSSA-MA)", *J. Membr. Sci.*, **207**, 157 (2002).
10. L. Ketan, Vora A, G. Buckton, and D. Claphamb, "The use of dynamic vapour sorption and near infra-red spectroscopy (DVS-NIR) to study the crystal transitions of theophylline and the report of a new solid-state transition", *J. Pharm. Sci.*, **22**, 97 (2004).
11. A. D. Roman-Gutierrez, "Distribution of water between Wheat Flour components: A Dynamic Water vapor Adsorption study", *J. Cereal. Sci.*, **36**, 347 (2002).
12. A. Bondi, "Van der waals volume and radii", *J. Phys. Chem.*, **68**, 441 (1964).