

PVA/PSSA_MA/TEOS 막을 이용한 물/에탄올 계의 투과증발 분리

이 병 성·김 대 훈·윤 석 원*·임 현 수*·문 고 영**·남 상 용***·임 지 원[†]

한남대학교 대덕밸리캠퍼스 생명·나노과학대학 나노생명화학공학과, *한국전력공사 전력연구원,
LG화학기술연구원 산업재연구소, *경상대학교 나노신소재공학부, 공학연구원, 아이큐브사업단
(2008년 1월 31일 접수, 2008년 2월 14일 채택)

Pervaporation Separation of Water-Ethanol Mixture Using Crosslinked PVA/PSSA_MA/TEOS Hybrid Membranes

Byung Seong Lee, Dae Hoon Kim, Seok Won Yoon*, Hyeon Soo Im*, Go Young Moon**, Sang Yong Nam***,
and Ji Won Rhim[†]

College of Life Science & Nano Technology, Department of Chemical Engineering & Nano-Bio Technology, Hannam University, Daejeon 305-811, Korea

*Korea Electric Power Reserch Institute, Daejeon 305-380, Korea

**Industrial Materials, Research Park, LG Chem. Ltd., Science Town, Daejeon 305-380 Korea

***School of Materials Science and Engineering, Engineering Research Institute, i-Cube Center, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

(Received January 31, 2008, Accepted February 14, 2008)

요 약: 본 연구는 poly(vinyl alcohol) (PVA)와 가교제 poly(styrene sulfonic acid-co-maleic acid) (PSSA_MA)을 이용하여 제조된 막에 tetraethylorthosilicate (TEOS)를 도입하여 물-에탄올 계에 대한 투과증발 실험을 다양한 가교온도별(120~140°C), 조업온도별(25~70°C)로 수행하였다. TEOS의 함량은 PVA 대비 3, 5, 7 wt%를 사용하였으며, 원액의 조성은 무게비로 물 10, 20, 30 및 50%에 대하여 조사하였다. 물 : 에탄올 = 10 : 90 조성, 조업온도 50°C에서 선택도 1730과 투과도 16.3 g/m²·hr를 PVA/7 wt% PSSA_MA/5 wt% TEOS 막이 보여 주었다.

Abstract: Pervaporation separation for water-ethanol mixtures has been carried out using crosslinked poly(vinyl alcohol) (PVA) membranes with poly(styrene sulfonic acid-co-maleic acid) (PSSA_MA) and at which tetraethylorthosilicate (TEOS) was introduced. The concentration of PSSA_MA was fixed 7 wt% over PVA and the TEOS contents, 3, 5, and 7 wt%, were varied against PVA. The composition of the feed mixtures were 10, 20, 30 and 50 wt% of water in it. PVA/PSSA_MA/5 wt% TEOS membrane showed the separation factor, 1730 and the permeability, 16.3 g/m²·hr for water : ethanol = 10 : 90 at 50°C.

Keywords: pervaporation, water-ethanol mixture, poly(vinyl alcohol), poly(styrene sulfonic acid-co-maleic acid), tetraethylorthosilicate, TEOS

1. 서 론

투과증발(Pervaporation)이란 투과(permeation)와 증발(evaporation)의 합성어로서 비 다공성 선택 투과막을 이용하여 공비혼합물이나 이성질체를 분리하는 막 분

리 기술이다. 즉, 막을 사용하여 한쪽(공급측)에 혼합용액을 넣고 다른 한쪽(투과측)에 감압하거나 건조 공기 등을 흐르게 함으로써 투과 성분의 증기압을 낮게 유지하여 막 내의 투과 속도의 차에 의해 분리하는 방법이다.

투과증발은 역 삼투, 한외여과 등의 다른 막 분리와 달리 화학 친화도 즉, 막 소재 물질과 분리 대상 유기

[†]주저자(e-mail : jwrhim@hnu.kr)

물 사이의 상호 작용에 의해 이루어지기 때문에 혼합물 중의 특정 성분에 대한 선택도가 높은 비 다공성 고분자 복합막이 사용된다. 투과증발 막의 투과 구동력은 투과 성분의 부분 증기압차이며, 이 구동력을 높이고 계속 유지시키기 위해서 공급측에는 고온 유지를 위한 열교환기, 투과측에는 부분압을 낮추어 주기 위하여 감압에 의한 증기 상으로의 전환을 이루게 하고 이를 다시 응축하여 연속 투과가 일어날 수 있게 된다.

투과증발은 막으로의 투과(permeation)와 증발(evaporation)을 조합시킨 분리법으로 다른 공정들에 비해 상대적 에너지 소비가 적은 효율적 분리 기술이다[1] (Fig. 1).

투과증발은 다른 재래적인 분리공정에 비해 짧은 역사를 갖고 있지만 앞으로의 응용범위가 확대될 것으로 예상된다. 요즘 투과증발의 대부분은 에탄올, 이소프로판올 및 다른 유기 용제류의 탈수를 위해 사용되고 있으며, 그중 유기용제의 탈수공정은 유기물의 분리공정에 비해 상당한 발전을 이루고 있다[2-5]. 대표적인 응용사례로 반도체 생산 공정에서 이소프로판올을 세정제로 사용하는데, 이렇게 사용되는 이소프로판올은 고순도이기 때문에, 세정제 폐액으로부터 물을 선택적으로 제거해서 재사용하는 공정을, PVA와 키토산 등의 막으로 투과증발공정을 이용하여 상업화한 바 있다[6]. 또한 투과증발에서 유기물과 물 분리는 공급용액 성분의 용해도와 확산도 차이에 의해 이루어진다[7]. 특히 투과증발은 공급혼합액으로부터 VOCs (Volatile Organic Chemicals)를 선택적으로 분리하는데 뛰어난 성능을 보이며 기존의 다른 공정과 통합된 형태로 사용됨으로써 분리성능을 향상시킬 수 있다. 기존의 분리공정과 비교해보면 투과증발은 에너지 절감효과와 VOC를 재활용 가능하게 해준다는 장점을 갖고 있다.

투과증발 공정에서 에탄올 저항체로 잘 알려진 poly(vinyl alcohol) (PVA)를 이용한 전해질막 연구를 하였다. PVA는 우수한 기계적물성과 인체적합성으로 인하여 생체고분자로서의 응용도 활발히 전개되고 있는 물질이며 친수성과 화학적 안정성이 높고 막 제조가 용이하며 가교결합, grafting 등과 같은 재질이 쉽고 이로 인해 막의 화학적 구조변화를 통한 선택도의 증가를 가져올 수 있으며[8], 특히 폴리아크릴산(Poly(acrylic acid), PAAc) 또한 우수한 특성으로 인하여 PVA와 블렌드하여 사용하거나 PVA의 물리적 가교체와 PAAc의 그물상 형태간의 상호침투고분자(IPN; Interpenetrating Poly-

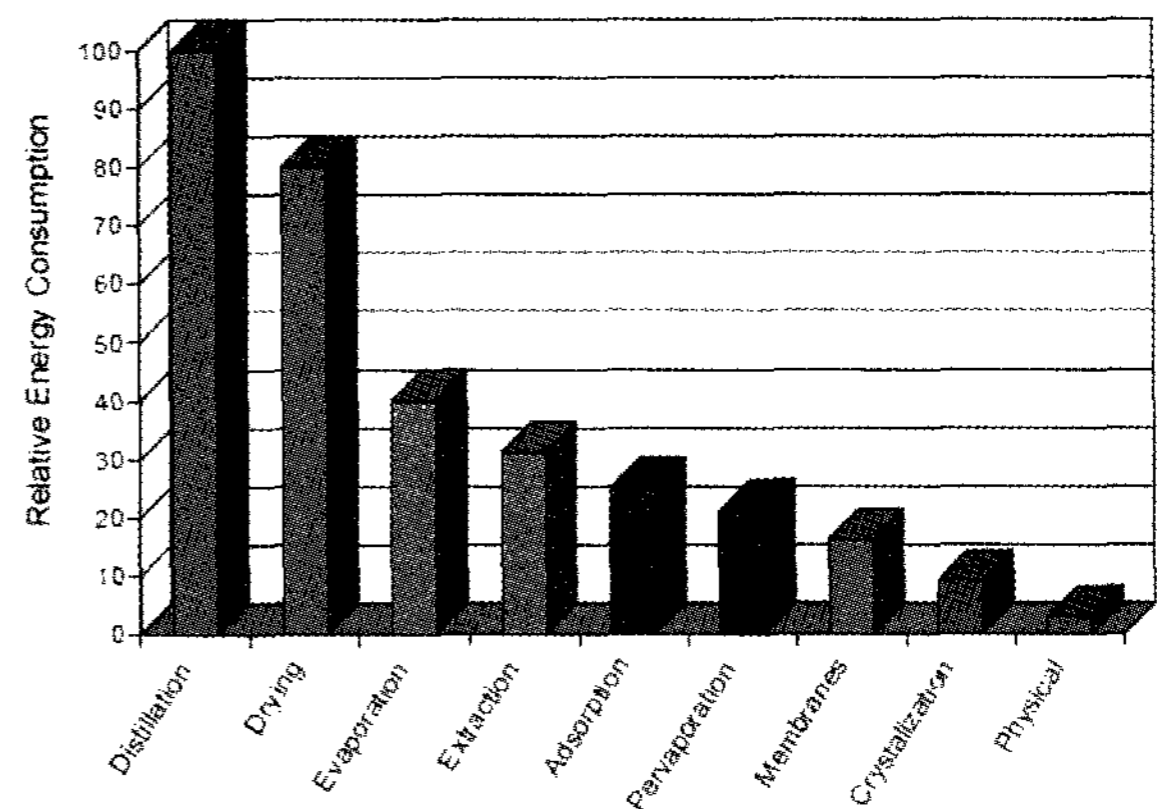


Fig. 1. Relative energy use by various separation technologies.

mer Network) 형태의 수화겔을 제조하여 수화겔의 자극 감응성 특성, 방출 특성 등을 주로 연구하고 있다[9-12]. 이러한 PVA/PAAc 블렌드는 Mulder 등에 의해서 블렌드가 하나의 유리전이온도를 나타내는 것으로 상 분리가 없는 균일한 형태의 블렌드 임이 밝혀진 바 있다[13]. Mulder 등은 이 막을 이용하여 톨루엔과 에탄올 혼합용액으로부터 비극성의 톨루엔으로부터 비극성의 에탄올을 선택적으로 제거하는데 우수한 결과를 얻어서 발표한 바 있다[14]. 또한 같은 형태의 막으로 Rhim 등은 대표적인 극성/비극성계인 MTBE (methyl t-butyl ether)/에탄올 혼합용액으로부터 에탄올을 선택적으로 제거하는데 우수한 결과를 확인하여 보고하였다. 이와 더불어 PVA막이 물 분자와 에탄올이나 메탄올 분자들을 선택적 투과하는 특성 때문에 에탄올-물 공비점을 극복할 수 있으므로 에탄올 탈수화 공정에 많이 이용될 수 있다고 보고한바 있다[15-17]. 그리고 본 실험실에서는 지난 수년 동안 PVA와 여러 가교제 및 설폰화 폴리설폰 등을 이용하여 투과증발 및 여러 막분리 공정에 대해 보고해 왔다[18-20].

유-무기 복합막 제조에서 유기고분자와 무기물의 결합은 광학적, 전기적 그리고 기계적 특성 때문에 많은 주의를 요구한다. 유-무기 복합막에서, 무기 미네랄은 유기 고분자 구조 안에서 본래 장소에 규칙적으로 침전하고 유기 고분자와 무기 미네랄 사이에서 강한 상호작용을 하여 뚜렷하게 증명된 기계적 특성을 얻을 수 있다. 복합막들은 alkoxy silanes, tetramethoxysilane (TMOS), tetraethylorthosilicate (TEOS) 등과 유기 고분자의 결합으로 sol-gel 공정을 통해 제조된다[21].

본 연구에서 술폰기를 함유한 PVA/PSSA_MA/TEOS

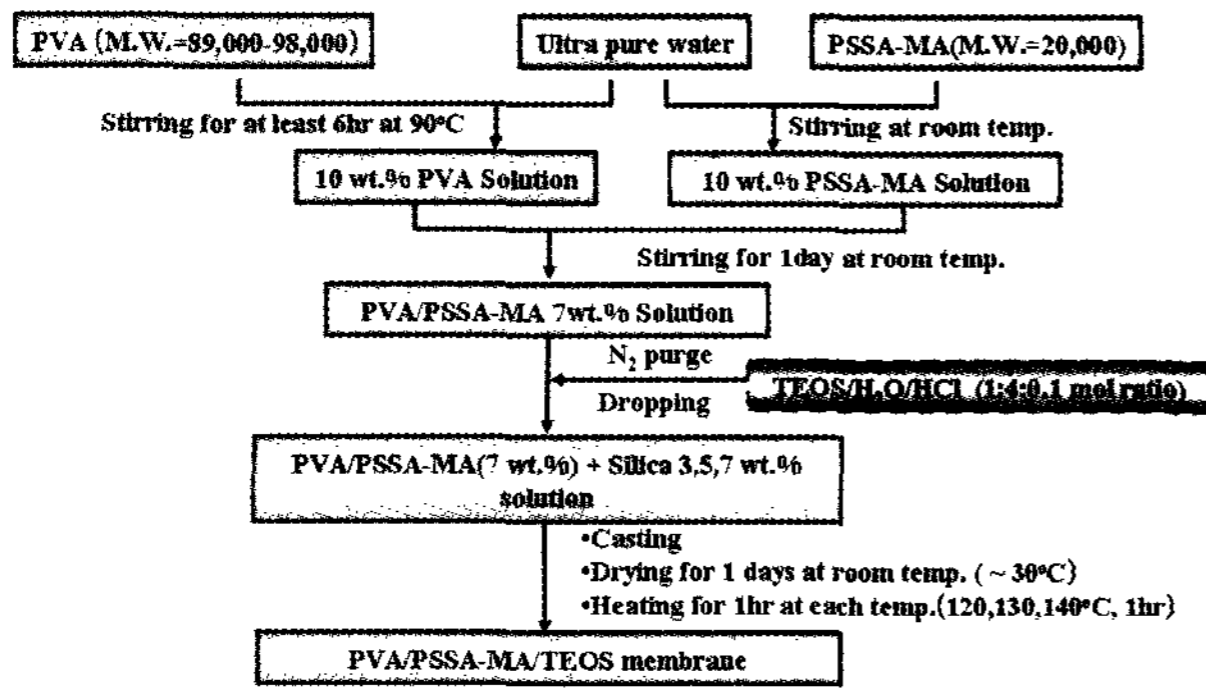


Fig. 2. Preparation process of PVA/PSSA-MA/TEOS hybrid membrane.

나노 복합막은 sol-gel공정을 거쳐서 합성하였다. PVA 구조 안의 술폰산기의 도입은 카르복실기를 갖는 PSSA-MA의 에스테르화 반응으로 PVA의 화학적 구조를 변경하였다. 여기서 친수성 PVA와 술폰산기를 갖는 PSSA-MA 구조 안에 TEOS를 sol-gel법을 이용하여 막의 내부에 도입하였고, 도입된 TEOS는 상대적으로 분리 크기가 큰 에탄올에 대하여 장애물역할을 하여 기존의 PVA/PSSA-MA 막과 비교하였을 때[22], 투과도와 선택도의 향상을 꾀하고자 투과증발 실험을 수행하였다.

2. 실험

2.1. 재료 및 시약

평균분자량이 89,000~98,000인 99% 이상 가수화된 poly(vinyl alcohol) (PVA) 및 평균분자량 20,000인 poly(styrene sulfonic acid-co-maleic acid) (PSSA-MA) 와 tetraethylorthosilicate (TEOS)를 Aldrich사(Milwaukee, USA)로부터 구입하여 정제 없이 사용하였다. 또한 에탄올은 Hayman사(England)의 1급시약을 구입하여 사용하였으며, 초순수는 Younglin Pure Water System (Seoul, Korea)으로 생산된 것을 사용하였다.

2.2. 막 제조

PVA에 대한 무게비 7 wt% PSSA-MA 수용액 제조를 위하여 90°C에서 PVA를 초순수에 10 wt%로 6시간 이상 교반하면서 녹인 후 10 wt%로 제조된 PSSA-MA를 PVA에 대해 7 wt%를 첨가하여 상온에서 하루 이상 교반하였다. 교반 후 PVA에 대해 (H₂O/TEOS/HCl = 4 : 1 : 0.1 mole ratio)의 비율로 TEOS 함량을 3~7 wt%

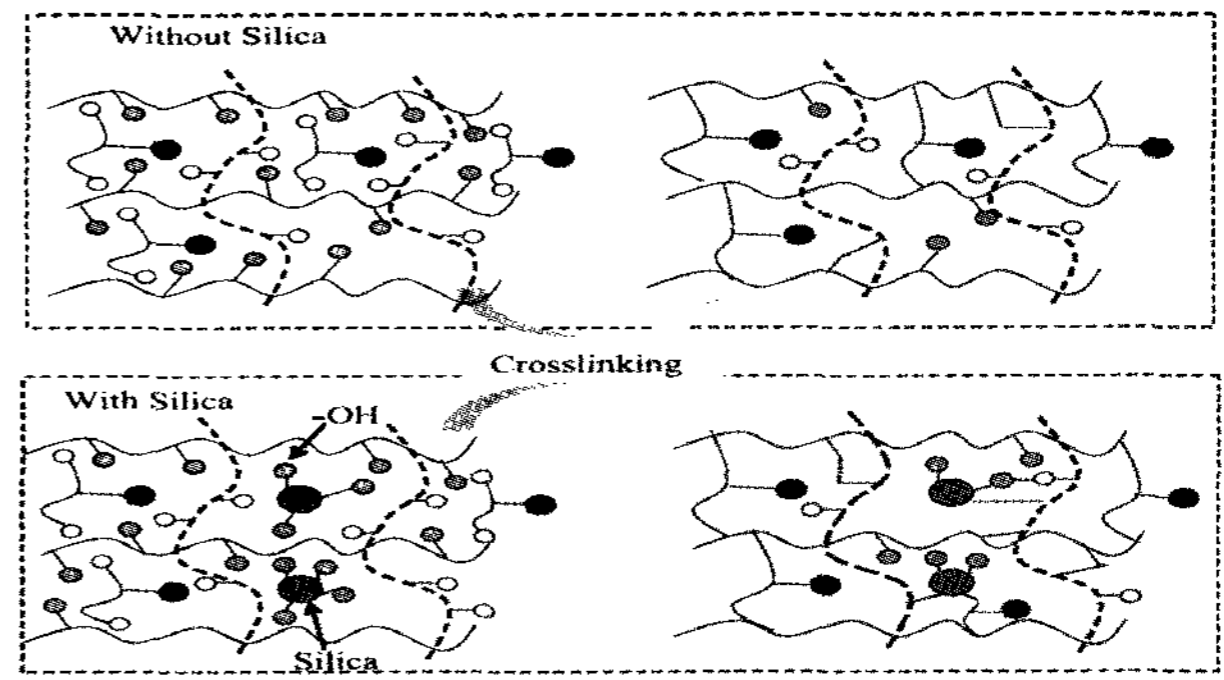


Fig. 3. Postulated PVA/PSSA-MA/TEOS membrane structure.

까지 증가시키면서 sol-gel 공정을 거쳐 수용액을 제조하였다. 이후 Gardner knife를 이용하여 유리에 도포한 다음 상온에서 건조시켰다. 건조된 막을 120, 130, 140°C에서 1시간 동안 항온 건조기를 이용하여 열을 가하였다. 막의 두께는 25~30 μm의 막을 제조하였다. PVA/PSSA-MA/TEOS 막의 제조 과정과 반응 모식도를 Figs. 2, 3에 나타내었다.

2.3. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) 및 Scanning Electron Microscope (SEM)

제조된 PVA/PSSA-MA/TEOS 막의 작용기의 존재 유무에 대해 평가를 확인하기 위해 FT-IR을 이용하였다. 또한 유기물에 무기물인 TEOS의 분산정도를 확인하기 위해 SEM image를 통하여 확인하였다. 측정 장비는 S-3000N (Hitachi, Japan)을 사용하였고, 시료막을 일정하게 자른 후 진공오븐에서 수분을 충분히 제거하고 백금(Pt)코팅을 하여 측정하였다.

2.4. 팽윤도(Swelling ratio)

일정한 크기의 시료막을 준비하여 25°C에서 초순수에 하루 이상 충분히 침적한 후, 꺼내어 여과지로 표면에 부착한 수분을 빨리 닦아낸 후 밀폐용기에 넣고 칭량하였다. 다음으로 이것을 진공오븐에 넣어 수분을 완전히 제거한 후 밀폐용기에 옮겨 건조 무게를 칭량한다. 막을 건조 탈수에 의한 질량 감소량을 건조막 1 g 기준으로 구하여 팽윤도로 하였다.

$$\text{팽윤도}(W) = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}}$$

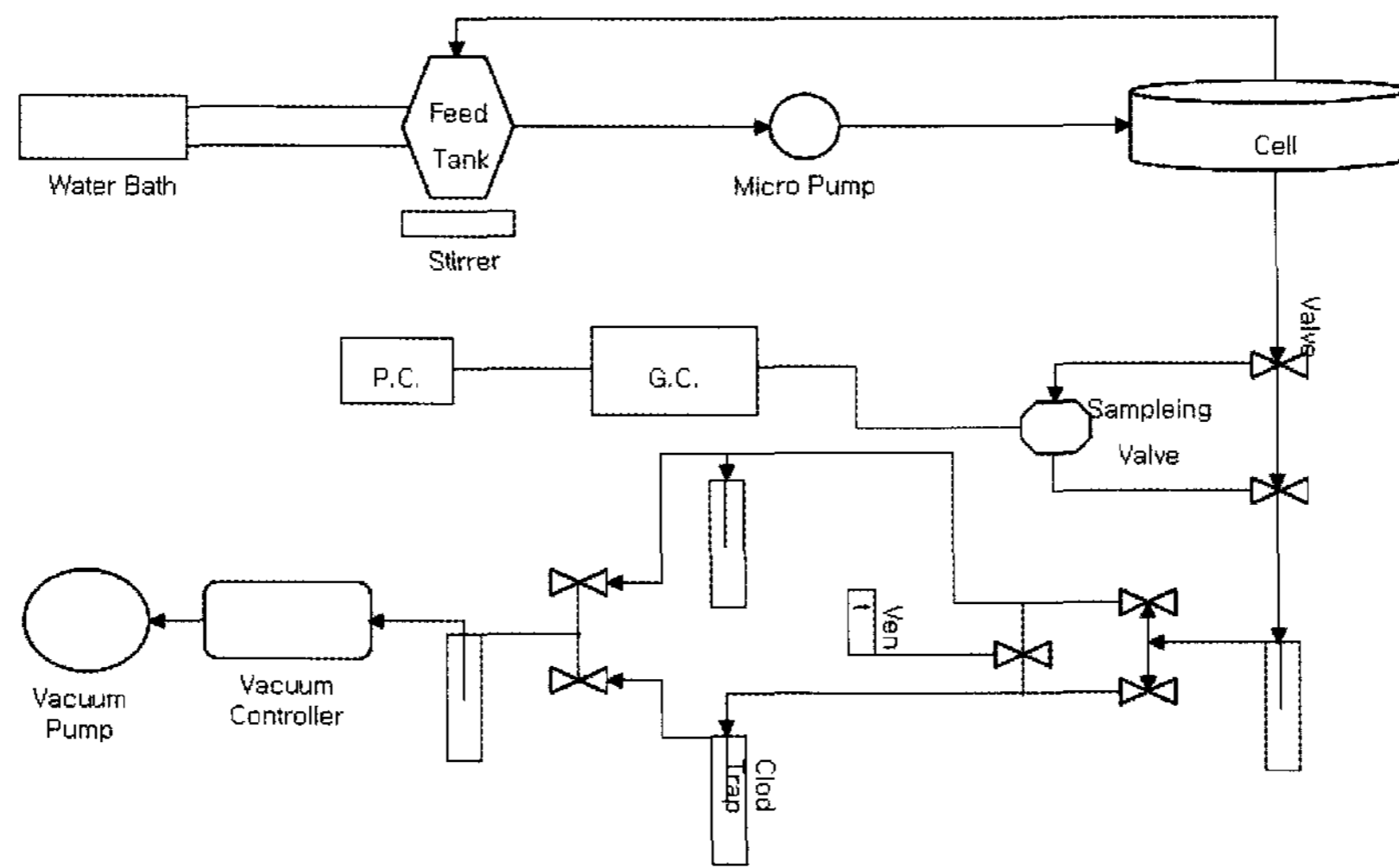


Fig. 4. Schematic diagram of pervaporation apparatus.

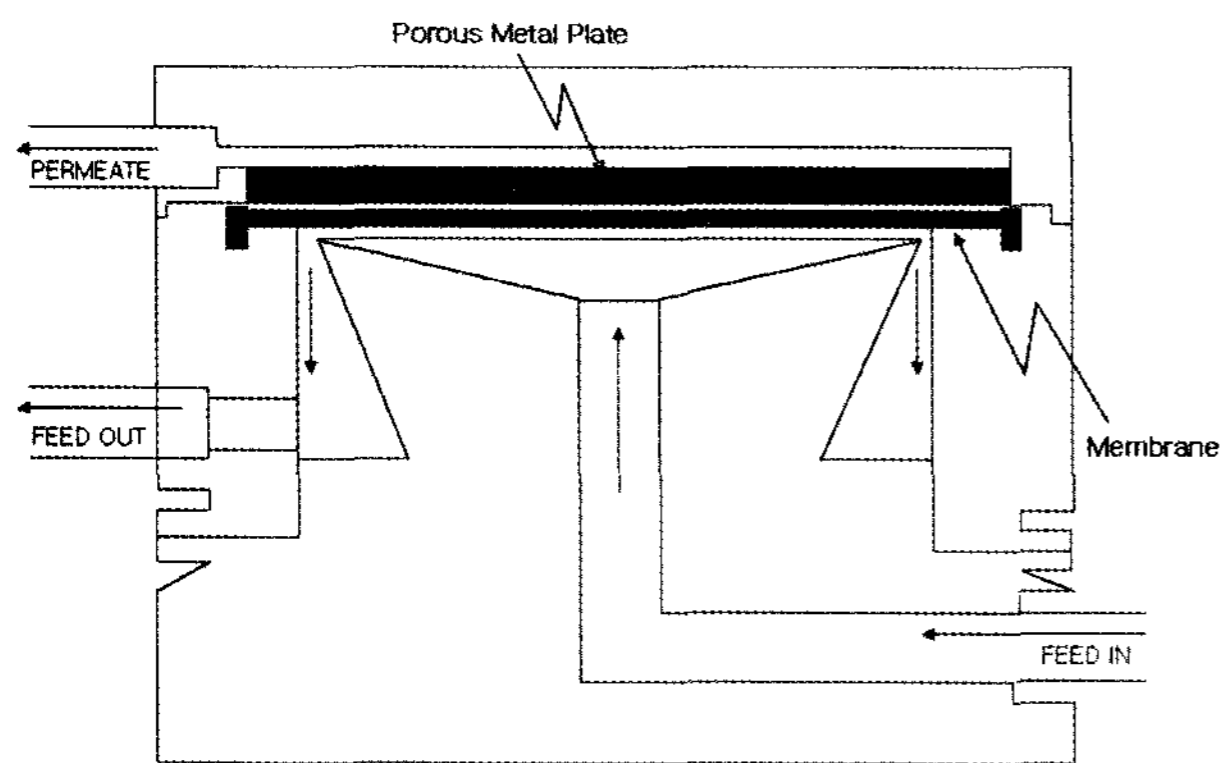


Fig. 5. The sectional view of pervaporation cell used in this study.

2.5. 투과증발실험(Pervaporation)

본 실험에 사용된 투과증발장치 개요도는 Fig. 4와 같다. 실험에 사용된 membrane cell은 두개의 stainless steel로 이루어져 있다(Fig. 5). 공급되는 혼합액은 micro pump에 의해 cell의 중앙을 통해 좁은 통로를 빠른 속도로 흘러 cell의 가장자리에 있는 출구로 나가게 된다. 이때 공급혼합액은 막의 표면과 수평으로 높은 유속을 갖게 된다. 유효 막 면적은 19.6 cm²이고 feed tank는 1 liter의 용량을 갖는다. 공급혼합물의 온도는 항온조에 의해 일정하게 유지되었고 permeate pressure는 vacuum controller (OKANO WORKS, LTD)에 의해 일정하게 유지되었다. 정상상태 조건에 도달한 후 일정한 시간 간격으로 생성된 시료의 무게를 측정하여 투과도(flux)를 계산하였다. 투과된 시료의 성분 분석은 PORAPAK R column이 장착된 기체크로마토그래피

(680D Young Lin Instruments Inc.)를 이용하여 분석하였으며 다음과 같은 관계식으로 부터 투과도(flux) (J)와 유기용매에 대한 물의 선택도(α)를 계산하였다.

$$J = \frac{Q}{A \times t}$$

$$\alpha_{W/EtOH} = \frac{Y_{water}/Y_{EtOH}}{X_{water}/X_{EtOH}}$$

여기서 Q는 투과된 양, A는 막의 유효 단면적 그리고 t는 분리시간을 나타내고 있으며, X와 Y는 각각 공급액과 투과액의 무게분율을 나타낸다[23,24].

3. 실험 결과

3.1. FT-IR spectra

3종류의 PVA, PSSA_MA, PVA/PSSA_MA 막 및 PVA/PSSA_MA/TEOS 막에 대하여 FT-IR을 측정하였다. 일반적인 IR 스펙트럼에서 carbonyl group는 파장이 1,600~1,800 cm⁻¹에서 그리고 3,200~3,500 cm⁻¹ -OH의 특성 피크를 나타낸다[25]. Fig. 6에 나타난 PVA/ PSSA_MA/TEOS에 대한 FT-IR스펙트럼을 보면 1000~1,100 cm⁻¹ Si-O-Si stretching, 803 cm⁻¹ CH₃ rocking, 1,258 cm⁻¹에서 CH₃ bending, 2,960 cm⁻¹에서 실록산 주사슬의 C-H stretching을 보여준다. 이것은 PVA의 고유한 hydroxyl group의 존재로 볼 수 있다. PVA/

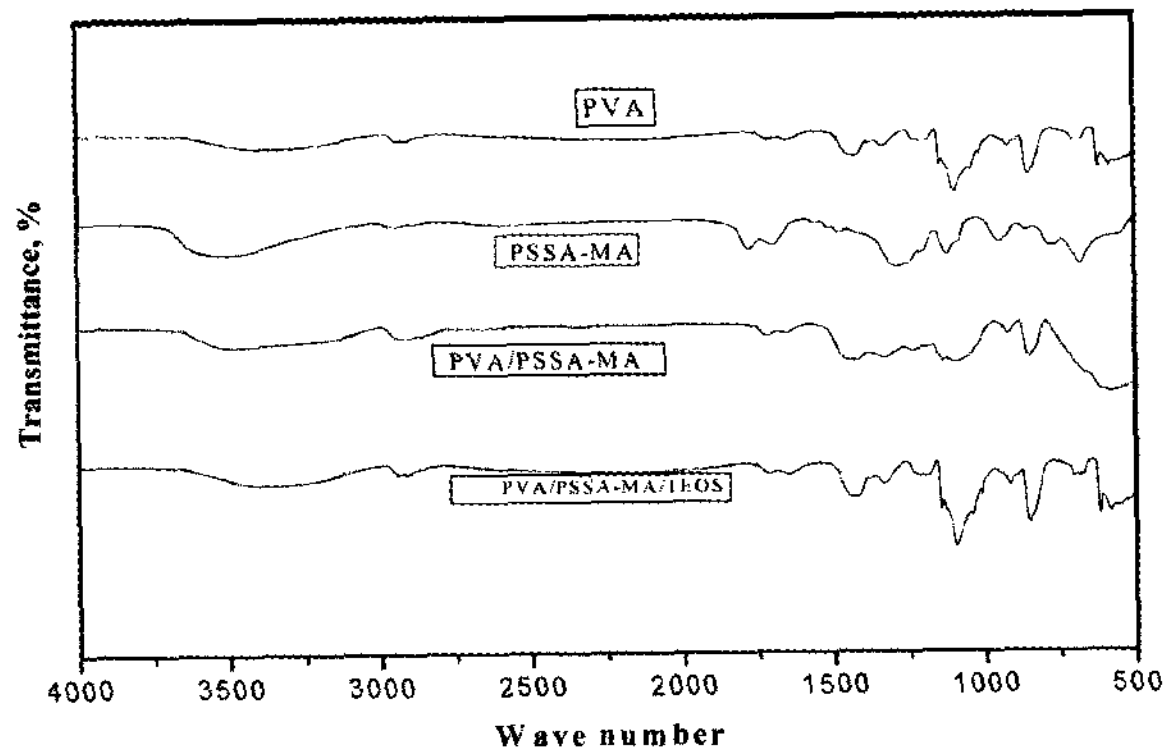


Fig. 6. FT-IR of PVA/PSSA_MA/TEOS hybrid membrane.

PSSA_MA 막의 FT-IR 3,000~3,500 cm^{-1} 에서 hydroxyl stretching bend를 확인할 수 있었고, 1,710~1,750 cm^{-1} 에서 PSSA_MA에서의 carboxyl group을 확인할 수 있었다. 1,100 cm^{-1} 에서 PSSA_MA에서 도입된 $-\text{SO}_3^-$ 의 특성 피크를 나타내었다. FT-IR을 통해서 제조된 막에서의 친수성기 및 silica기의 존재 유무를 확인할 수 있었다.

3.2. SEM image

Fig. 7은 TEOS 함량별 PVA/PSSA_MA/TEOS 막의 SEM image이다. 막의 제조 시 무기물인 silica는 유기물인 PVA/PSSA_MA 용액에서 침전이 일어난다. 막이 원하는 성능을 띄기 위해서는 고른 분포가 중요하며 SEM image로 가시적으로 확인할 수 있었다. TEOS의 함량이 증가할수록 당연히 TEOS의 함량이 증가함을 알 수 있었고, 고르게 분산이 잘 일어났음을 보여준다. 또한 막의 제조 시 TEOS의 침전이 일어나지 않을 만큼의 시간으로 casting 하였음을 알 수 있다.

3.3. 팽윤도(Swelling ratio)

일반적으로 고분자 내의 물의 상태는 free water, freez-

ing water, non-freezing water로 구분할 수 있다[26]. 물은 고분자에 의해 흡수될 때 물 분자는 고분자사슬의 극성결합과 이온그룹과 우선 결합한다. 그래서 bound water의 양은 고분자의 극성과 이온 양에 의존한다. Free water는 bulk water (0°C)처럼 상변화 온도를 갖는 물이다. Freezing water는 고분자와의 약한 상호작용 때문에 상변이 온도가 0°C 보다 낮은 물로 정의된다[27]. Non-freezing water는 고분자사슬과 직접 결합하여 가장 안정한 상태이다. Fig. 8은 TEOS 함량 변화 및 조업 온도에 따른 팽윤도를 나타낸 것이다. 일반적으로 조업 온도의 증가는 팽윤도의 증가를 나타내며 팽윤도가 작은 것은 막의 팽윤효과가 적다는 것을 의미하는 것으로 전해질의 막 내로의 침투가 어렵지만 선택적인 투과에 유리함을 의미한다[28]. 팽윤도는 0.04에서 0.4의 범위에서 값을 나타내었고, 가교온도 130°C 에서 제조된 PVA/PSSA_MA/TEOS 막은 TEOS 함량이 증가할수록 팽윤도는 감소하였다. 이는 TEOS의 증가는 PVA의 $-\text{OH}$, PSSA_MA의 $-\text{SO}_3\text{H}$ 등과 TEOS의 $\equiv\text{SiOH}$ 와의 수소결합을 통하여 막 내부의 자유부피(free volume)가 감소하여 팽윤도가 감소한 것으로 사료된다[28].

3.4. 투과증발에 의한 물-에탄올 혼합물의 분리

Fig. 9는 120, 130, 140°C 에서 제조된 PVA/PSSA_MA (7 wt%) 막에 TEOS의 함량을 3, 5, 7 wt% 변화시키면서 25, 35, 45°C 에서 물-에탄올 용액 50/50에 대하여 투과증발 실험을 수행하였고, 이를 투과도 및 선택도로 나타내었다. 그림에서 보듯이 온도가 증가함에 따라 투과도의 증가 및 선택도의 감소를 알 수 있다. 조업온도의 증가 시 투과도의 증가는 자유부피가 증가함에 따라 기인하는 것으로 사료된다. 투과량은 가교온도 120°C 에서 제조된 PVA/PSSA_MA 막은 조업온도 45

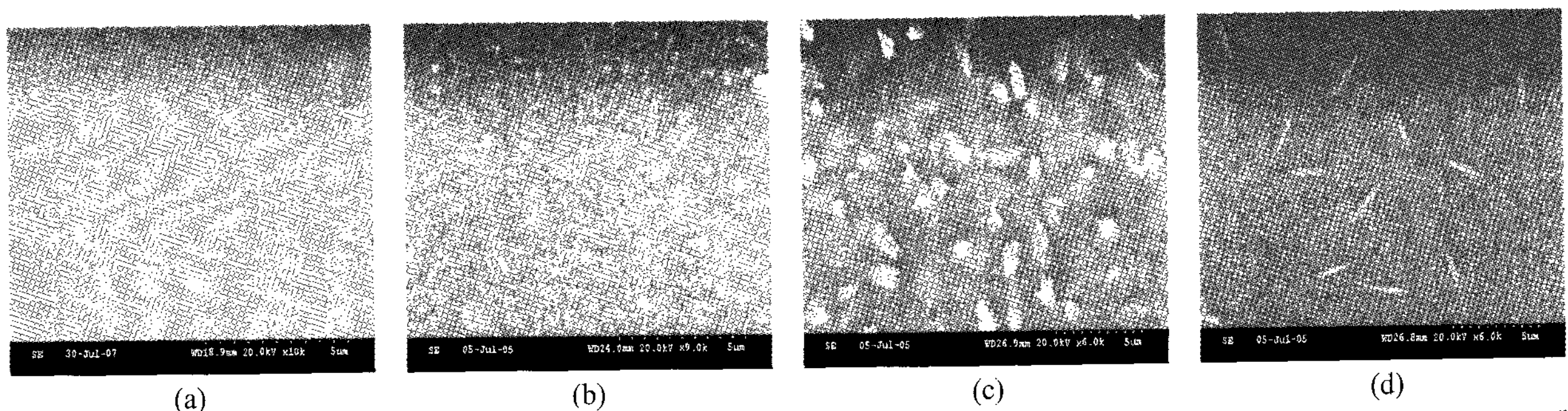


Fig. 7. SEM images of PVA/PSSA_MA/TEOS membrane as a function of various TEOS contents ; (a) 0 wt% TEOS, (b) 3 wt% TEOS, (c) 5 wt% TEOS, (d) 7 wt% TEOS.

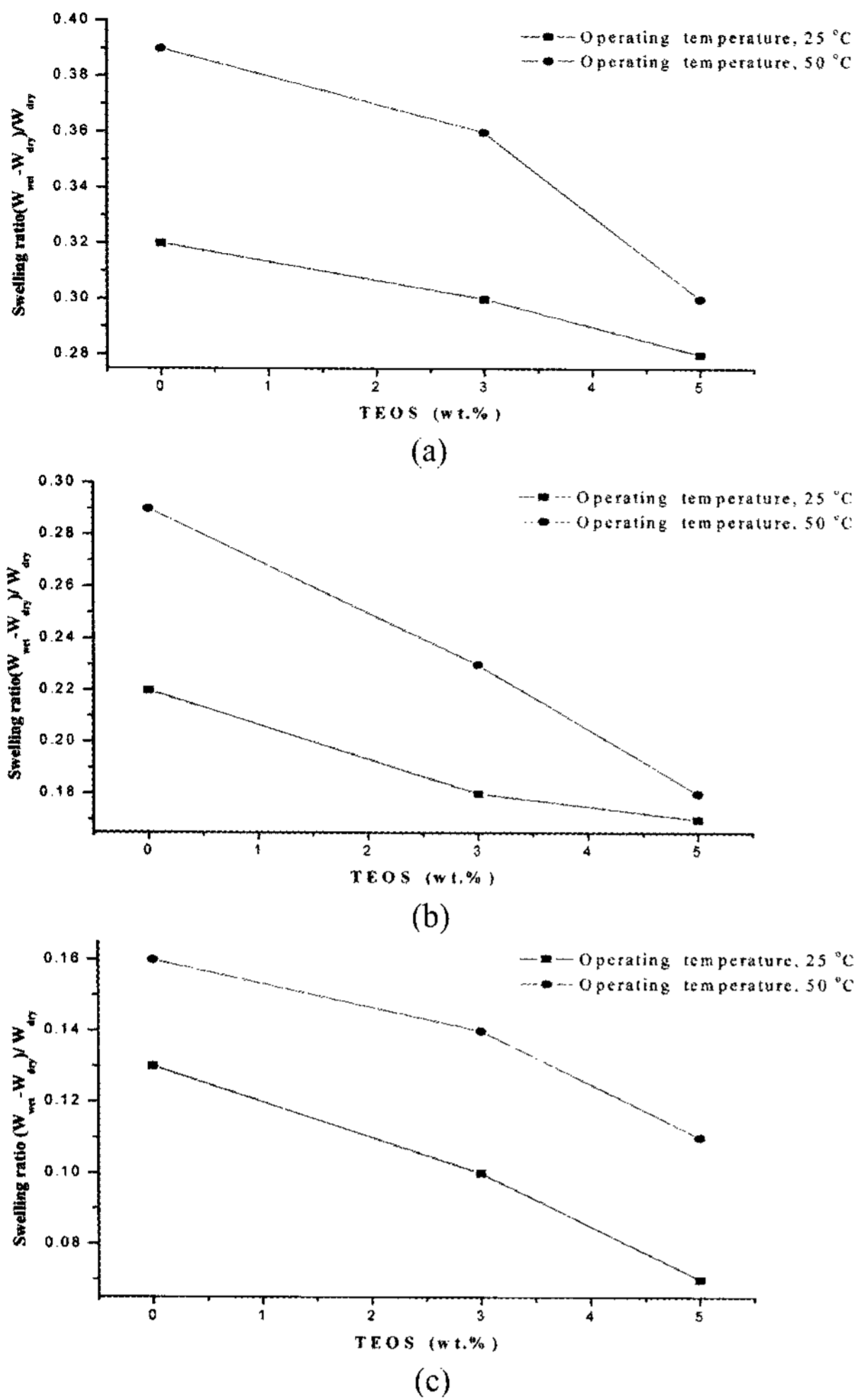


Fig. 8. Swelling ratio of PVA/PSSA_MA/TEOS membranes with various TEOS contents (wt%) ; (a) Water : EtOH = 20 : 80 (b) Water : EtOH = 10 : 90 (c) Water : EtOH = 4.4 : 95.6 (azeotropic point).

°C에서 최대로서 $1207.7 \text{ g/m}^2 \cdot \text{hr}$ 를 나타내었고, 반면에 선택도는 가교온도 140°C 에서 가교된 막으로서 조업온도 25°C 에서 32.4로 최대값을 얻었다.

Fig. 10은 기존의 PVA/PSSA_MA에 3 wt% TEOS를 첨가한 막에 대한 투과증발 결과를 나타내었다. 가교온도 120°C 에서 제조된 막이 조업온도 45°C 에서 가장 많은 $775.1 \text{ g/m}^2 \cdot \text{hr}$ 를 나타내었고 선택도는 TEOS를 첨가하지 않은 Fig. 9의 결과와 유사하게 가교온도 140°C 에서 제조된 막이 조업온도 25°C 에서 63.5로 최대값을 얻었다. 이는 앞서 3.3 팽윤도에서 설명한 바와 비슷하게 TEOS가 첨가됨에 따라 막 내의 물이 기능성기인 $-\text{SO}_3\text{H}$ 및 $\equiv\text{SiOH}$ 등과 수소결합을 일으켜 free water 상태보다는 bound water 상태로 존재하고 있으며 또한

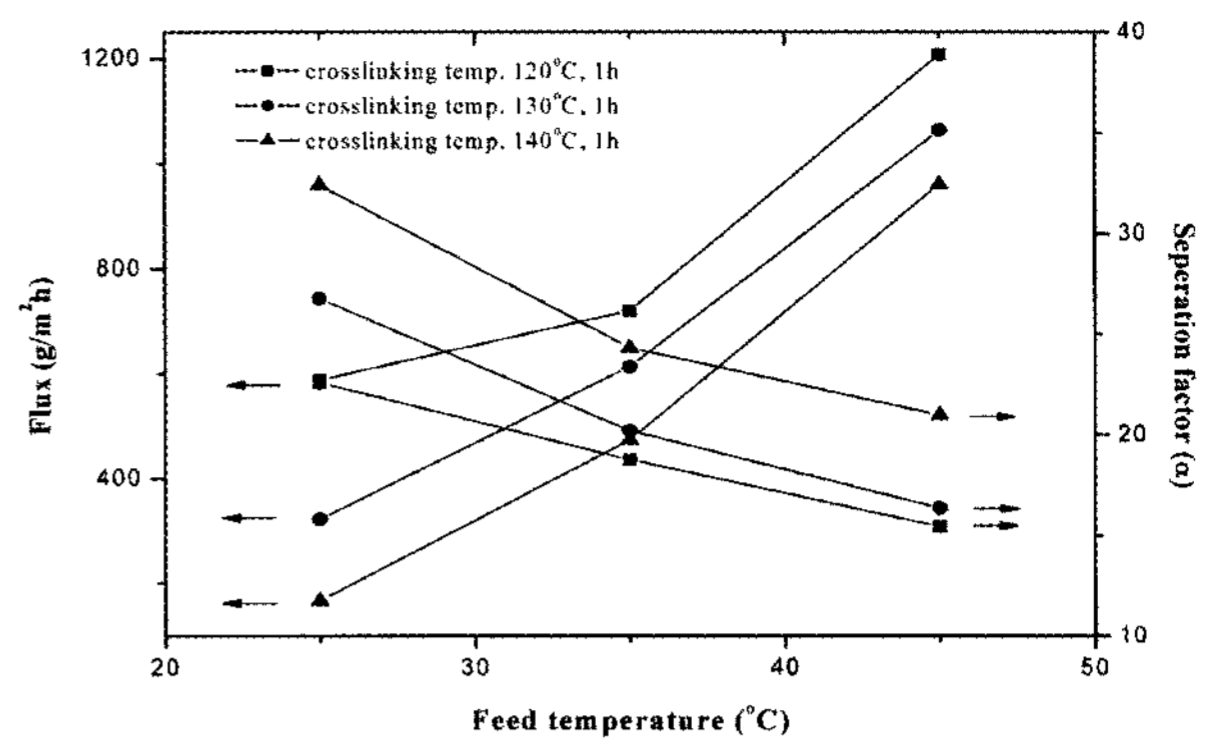


Fig. 9. Flux and separation factor of PVA/PSSA_MA (7 wt%) membrane against various crosslinking temperatures for water : EtOH= 50 : 50 solution.

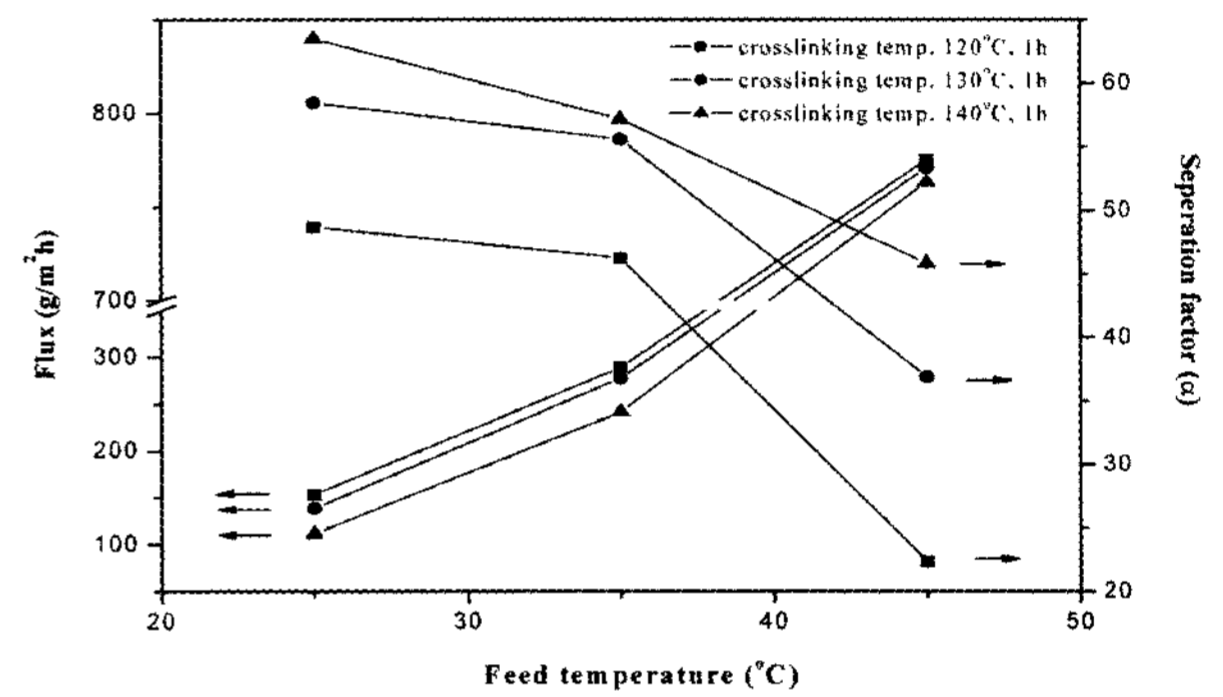


Fig. 10. Flux and separation factor of PVA/PSSA_MA (7 wt%)/TEOS (3 wt%) membrane against various crosslinking temperatures for water : EtOH= 50 : 50 solution.

$T_{d5\%}$ (막의 5% 무게감소 온도)의 값이 TEOS 0 wt%일 때 130.8°C 로부터 TEOS가 30 wt%일 때 180.1°C 로 증가된다고 보고하고 있는데 이는 막 내에 TEOS가 첨가됨에 따라 $\equiv\text{SiOH}$ 등을 통하여 PVA의 $-\text{OH}$ 와 수소 결합력이 더 많아져 막이 더욱 조밀해지는 결과라고 말할 수 있다. 이로부터 TEOS의 첨가는 물이나 에탄올 분자가 통과할 수 있는 채널 크기의 감소와 연계되는 자유 부피를 감소시켜 투과도가 감소되는 결과를 나타낸다 [28]. 또한 Kim 등은[28] TEOS가 첨가에 따른 메탄올 투과도를 30°C 에서 측정하였는데 TEOS가 첨가될수록 메탄올의 투과도가 감소하는 경향을 나타내었다. 이로 인해 TEOS가 첨가될수록 에탄올에 대한 물의 선택도가 증가하는 것이 아닌가 고려된다. Fig. 11과 Fig. 12는 각각 PVA/PSSA_MA에 5 wt% 및 7 wt%의 TEOS를 첨가한 것 막에 대한 투과도 및 선택도 결과를 보여주고 있다. Fig. 10에서 설명한 바와 같이 TEOS를 더 첨가함에 따라 투과도는 각각 $485.3 \text{ g/m}^2 \cdot \text{hr}$ 및 394.6

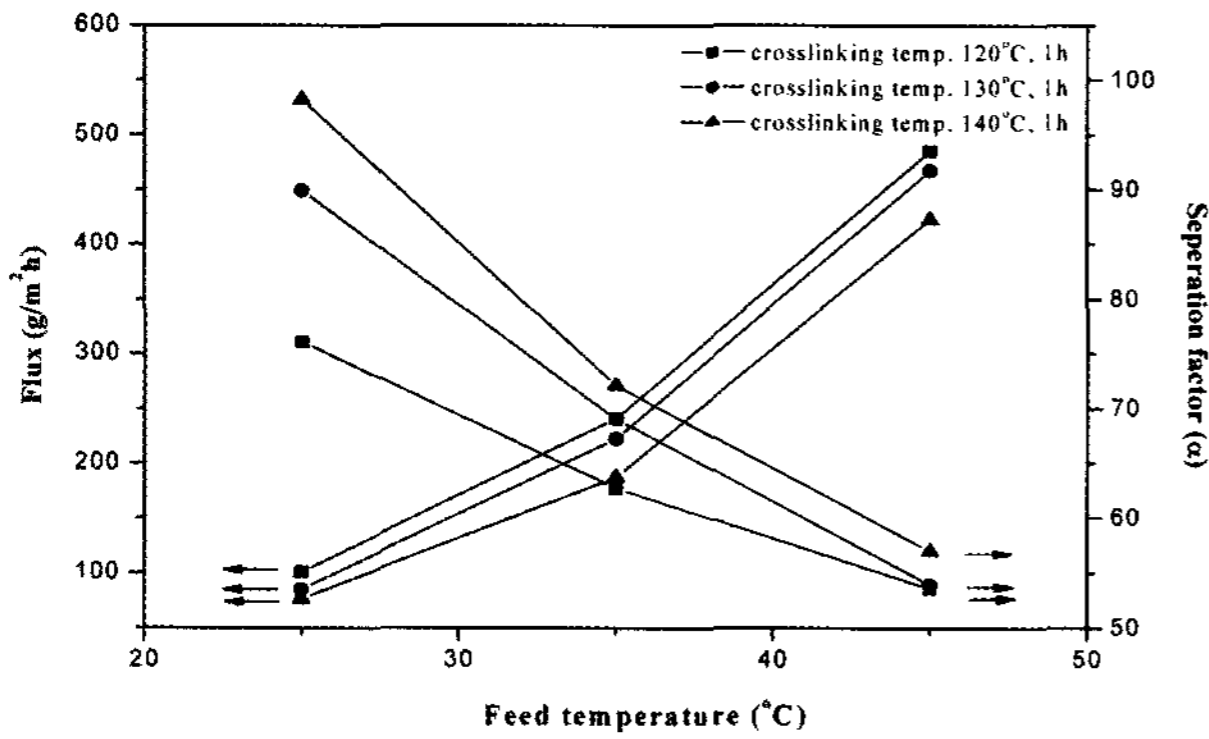


Fig. 11. Flux and separation factor of PVA/PSSA_MA (7 wt%)/TEOS (5 wt%) membrane against various cross-linking temperatures for water : EtOH = 50 : 50 solution.

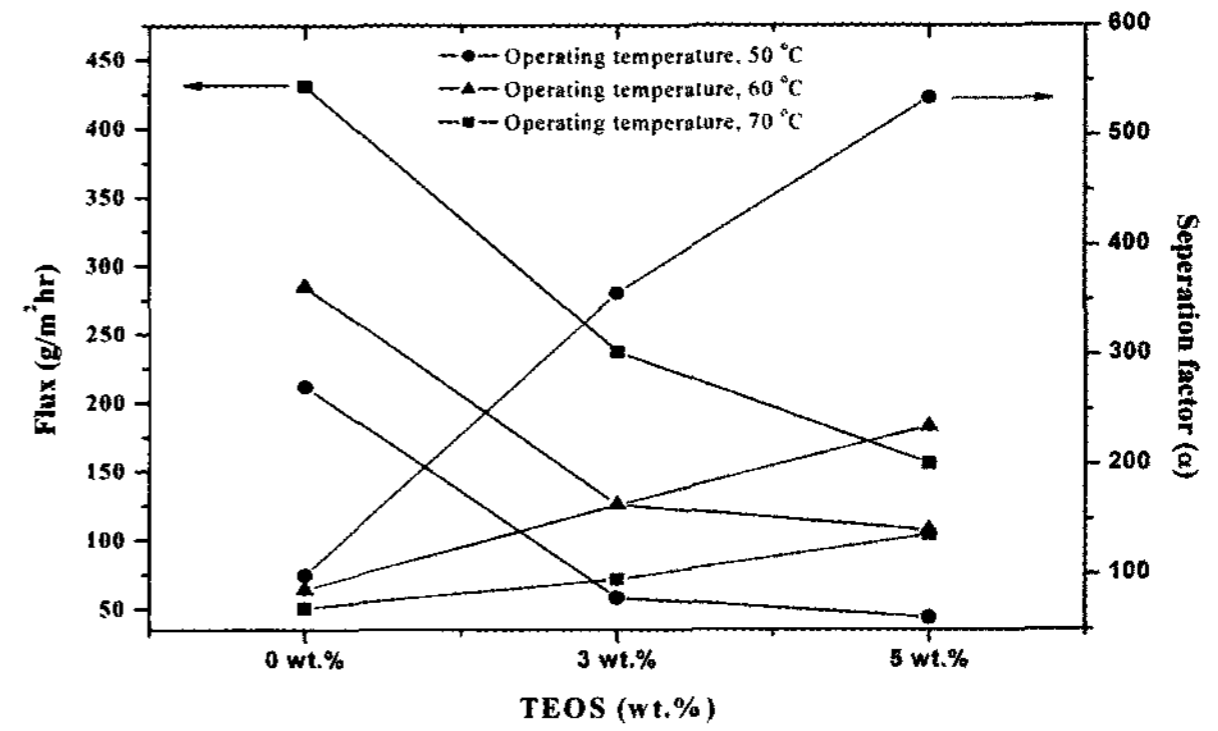


Fig. 13. Flux and separation factor of PVA/PSSA_MA (7 wt%)/TEOS (0, 3, 5 wt%) membranes crosslinked at 120°C for water : EtOH = 20 : 80 solution.

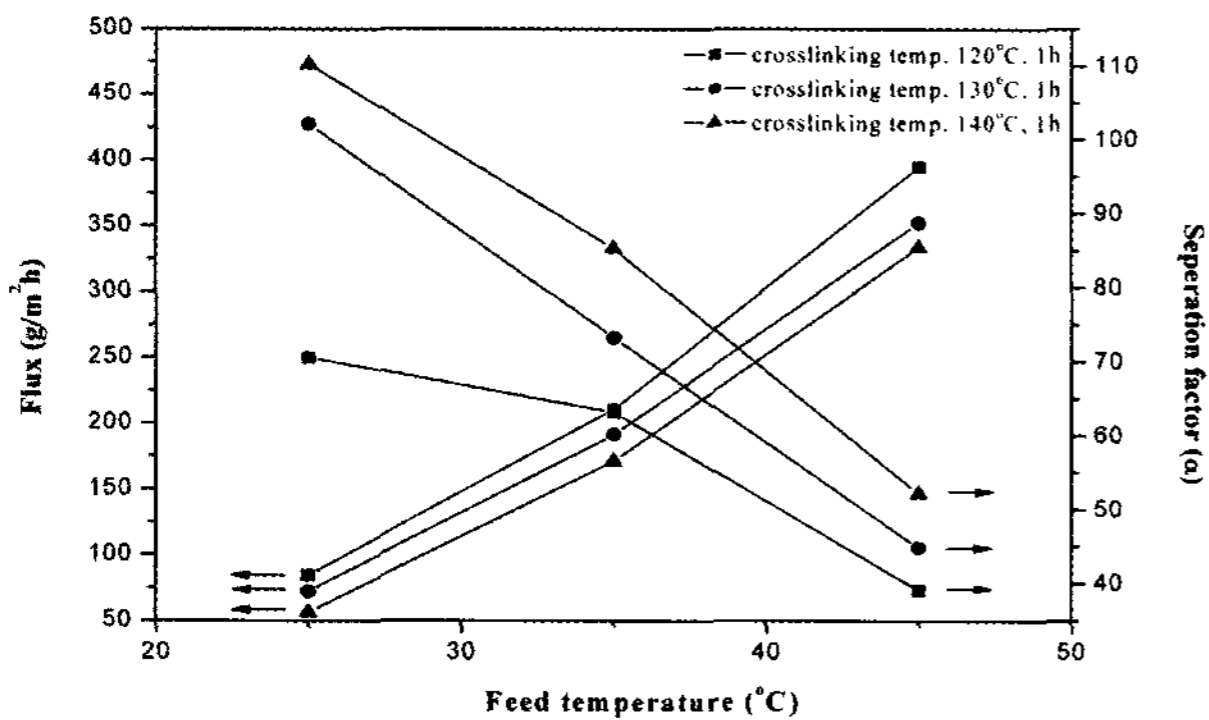


Fig. 12. Flux and separation factor of PVA/PSSA_MA (7 wt%)/TEOS (7 wt%) membrane against various cross-linking temperatures for water : EtOH = 50 : 50 solution.

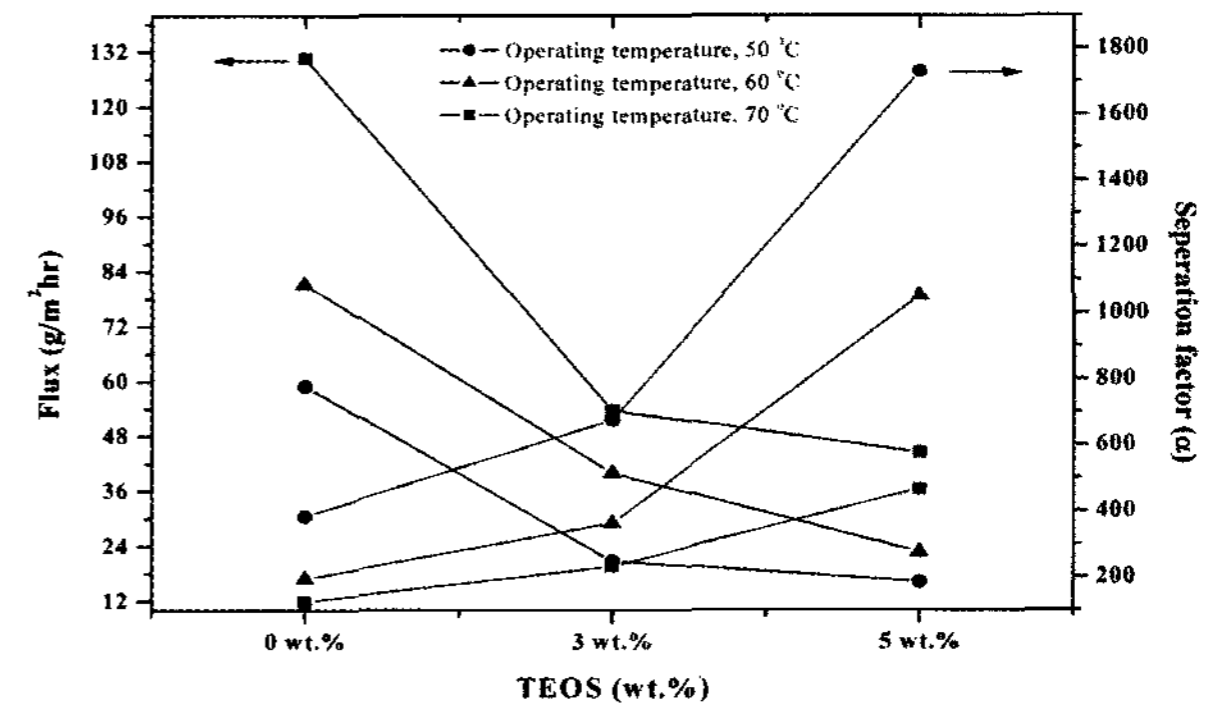


Fig. 14. Flux and separation factor of PVA/PSSA_MA (7 wt%)/TEOS (0, 3, 5 wt%) membranes crosslinked at 120°C for water : EtOH = 10 : 90 solution.

g/m² · hr으로 감소하였으며, 반면에 선택도는 98.2 및 110.2로 증가하였다.

Fig. 13과 Fig. 14는 가교온도를 120°C로 하고 TEOS 첨가량별로 제조한 막에 대하여 조업온도 50, 60, 70 °C에서 물-에탄올 용액 20/80, 10/90에 대하여 투과증발 실험을 수행한 결과를 보여주고 있다. 각 용액별로 차이는 있으나 TEOS가 첨가할수록 앞의 그림들의 결과와 마찬가지로 투과도의 현저한 감소를 보여주고 있고 반면에 선택도는 증가함을 나타내고 있다. 특히, 물 : 에탄올 = 20 : 80 용액에서 TEOS를 첨가하지 않았을 경우 조업온도 70°C에서 431.1 g/m² · hr으로부터 155.5 g/m² · hr으로 약 1/3 정도까지의 현저한 감소를 보여 TEOS의 효과가 큰 것을 알 수 있었다. 선택도는 같은 온도 50°C에서 TEOS 5 wt% 첨가한 막이 534.5로 가장 큰 값을 얻었다. 그리고 이와 같은 경향은 물 : 에탄올 = 10 : 90에서도 아주 유사한 경향을 보여주고 있는데 TEOS가 첨가되지 않은 막의 경우 70°C에서 130.7

g/m² · hr의 투과도를, 50°C에서 TEOS 5 wt% 막이 1730.9의 높은 선택도를 나타내었다.

4. 결 론

본 연구는 PVA/7 wt% PSSA_MA에 TEOS의 함량에 따라 제조된 막을 이용한 물-에탄올 혼합액의 분리 특성을 투과증발을 통하여 알아보았다.

1) 130°C, 1 hr의 가교조건에서 TEOS의 함량 변화에 따른 팽윤도는 50°C 물-에탄올 20/80 PVA/7 wt% PSSA_MA 막이 0.39로 최대를 나타내었으며, 25°C 공비점에서 PVA/7 wt% PSSA_MA/5 wt% TEOS 막이 0.07로 최소를 나타내었다. 이것으로 보아 TEOS의 증가는 PVA의 -OH, PSSA_MA의 -SO₃H 등과 TEOS의 ≡SiOH와의 수소결합을 통하여 막 내부의 자유부피 (free volume)가 감소하여 팽윤도가 감소한 것으로 생각된다.

2) 120°C, 1 hr의 가교조건에서 TEOS의 함량 변화에 따른 투과도는 45°C 물-에탄올 50/50, TEOS 0 wt%에서 1207.7 g/m²·hr였으나 TEOS 7 wt%에서 394.6 g/m²·hr를 나타내었고, 선택도는 50°C 10/90 TEOS 0 wt%에서 385였으나 TEOS 5 wt%에서 1730의 값을 나타내었다. 이로써 TEOS가 도입됨에 따라 EtOH에 대한 효과적인 장애물 역할을 하게 됨을 알 수 있었다. Kim 등은[28] $T_{d5\%}$ (막의 5% 무게감소 온도)의 값이 TEOS 0 wt%일 때 130.8°C로부터 TEOS가 30 wt%일 때 180.1°C로 증가된다고 보고하고 있는데 이는 막 내에 TEOS가 첨가됨에 따라 ≡SiOH 등을 통하여 PVA의 -OH와 수소 결합력이 더 많아져 막이 더욱 조밀해지는 결과라고 말할 수 있으며, 이로부터 TEOS의 첨가는 물이나 에탄올 분자가 통과할 수 있는 채널 크기의 감소와 연계되는 자유부피를 감소시켜 투과도가 감소되는 결과를 나타낸다. 또한 TEOS가 첨가에 따른 메탄올 투과도를 30°C에서 측정하였는데 TEOS가 첨가될수록 메탄올의 투과도가 감소하는 경향을 나타내었다. 이로 인해 TEOS가 첨가될수록 에탄올에 대한 물의 선택도가 증가하는 것이라 생각된다.

3) 물-에탄올 혼합물에서 에탄올의 함량이 증가할수록 투과도는 감소하고, 선택도는 증가하였고, TEOS 함량변화와 가교온도 변화에 따라 투과도와 선택도에 영향을 미치는 것을 알 수 있었다.

감 사

본 논문은 2007년도 한남대학교 학술연구조성비 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. R. A. Leonard, "Recent advances in centrifugal contactor design", *Sep. Sci. Technol.*, **23**, 1473 (1988).
2. X. Feng and R. Y. M. Huang, "Blended chitosan and polyvinyl alcohol membranes for the pervaporation dehydration of isopropanol", *J. Membr. Sci.*, **280**, 815 (2006).
3. A. A. Kittur, S. M. Tambe, S. S. Kulkarni, and M. Y. Kariduraganavar, "Pervaporation separation of water-acetic acid mixtures through NaY zeolite incorporated sodium alginate membranes", *J. Appl. Polym. Sci.*, **94**, 2101 (2004).
4. H. I. Shaban, "Using pervaporation technique to separate water from organics", *Chem. Eng. Process*, **35**, 429 (1996).
5. J. Sekulic, J. T. Elshof, and D. H. A. Blank, "Selective pervaporation of water through a non-selective microporous titania membrane by a dynamically induced molecular sieving mechanism", *Langmuir*, **21**, 508 (2005).
6. H. I. Cho, M. Y. Seo, D. H. Kim, I. C. Park, S. Y. Nam, and J. W. Rhim, "Pervaporation Separation of Water/Ethanol mixture using PVA/PSSA_MA ion exchange membranes", *Membrane J.*, **16**, 235 (2006).
7. J. W. Rhim, "Pervaporation separation of binary organic-aqueous liquid mixture using modified blended polymer membranes, a theoretical and experimental investigation", University of Waterloo, Ontario (1989).
8. D. S. Kim, Michael D. Guiver, S. Y. Nam, T. I. Yun, M. Y. Seo, S. J. Kim, H. S. Hwang, and J. W. Rhim, "Preparation of ion exchange membranes for fuel cell based on crosslinked poly(vinyl alcohol) with poly(styrene sulfonic acid-co-maleic acid)", *J. Membr. Sci.*, **281**, 156 (2006).
9. 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).
10. 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", *Rad. Phys. Chem.*, **58**, 397 (2000).
11. 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).
12. 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).
13. 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).
 14. 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).
 15. J. W. Rhim and Y. K. Kim, "Pervaporation separation of MTBE-methanol mixture using PVA/PAA crosslinked membranes", *Membrane J.*, **8**, 235 (1998).
 16. J. W. Rhim and J. H. Jun, "Salt effect of metal ion substituted membranes for water-alcohol systems using pervaporation processes", *Membrane J.*, **11**, 133 (2001).
 17. C. S. Lee, S. Y. Jung, J. H. Jun, H. S. Shin, and J. W. Rhim, "Studies on the methanol permeability through PVA/SSA ion exchange membranes substituted with various metal cation", *Membrane J.*, **12**, 51 (2002).
 18. H. S. Shin, C. S. Lee, J. H. Jun, S. Y. Jung, J. W. Rhim, and S. Y. Nam, "Preparation and characterization of ion exchange membrane for direct methanol fuel cell (DMFC) using sulfonated polysulfone", *Membrane J.*, **12**, 247 (2002).
 19. S. Y. Nam, K. S. Sung, S. W. Cheon, and J. W. Rhim, "Pervaporation separation of aqueous ethanol solution through poly(vinyl alcohol) membranes crosslinked poly(acrylic acid-co-maleic acid)", *Membrane J.*, **12**, 255 (2002).
 20. S. W. Cheon, S. H. Hong, H. S. Hwang, S. I. Jeong, and J. W. Rhim, "The effect of PAA on the characterization of PVA/SSA ion exchange membrane", *Membrane J.*, **13**, 118 (2003).
 21. J. W. Cho and K. I. Sul, *Polymer*, **42**, 727 (2001).
 22. H. I. Cho, M. Y. Seo, D. H. Kim, I. C. Park, S. Y. Nam, and J. W. Rhim, "Pervaporation separation of water/ethanol mixture using PVA/PSSA-MA ion exchange membranes", *Membrane J.*, **16**, 235-239 (2006).
 23. J. W. Rhim, C. K. Yeom, and S. W. Kim, "Modification of poly(vinyl alcohol) membranes using sulfosuccinic acid its application to pervaporation separation of water-alcohol mixtures", *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 1717 (1998).
 24. J. W. Rhim and Y. K. Kim, "Pervaporation separation of MTBE-Methanol mixtures using crosslinked PVA membrane", *J. Appl. Polym. Sci.*, **75**, 1699 (2000).
 25. D. S. Kim, H. B. Park, J. W. Rhim, and Y. M. Lee, "Preparation and characterization of crosslinked PVA/SiO₂ hybrid membranes containing sulfonic acid groups for direct methanol fuel cell applications", *J. Membr. Sci.*, **240**, 37 (2004).
 26. K. Nakamura, T. Hatakeyama, and H. Hatakeyama, "Studies on bound water of cellulose by differential scanning calorimetry", *Textile Res. J.* September, 607 (1981).
 27. A. Higuchi and T. Iijima, "DSC investigation of the states of water in poly(vinyl alcohol) membranes", *J. Polym. Sci.*, **26**, 1207 (1985).
 28. D. S. Kim, M. D. Guiver, M. Y. Seo, H. I. Cho, D. H. Kim, J. W. Rhim, G. Y. Moon, and S. Y. Nam, "Influence of silica content in crosslinked PVA/PSSA-MA/Silica hybrid membrane for direct methanol fuel cell(DMFC)", *Macromolecular Research*, **15**, 412 (2007).