

## 용해도 파라미터에 의한 막과 esters 간의 친화도 예측

송근호·이광래\*<sup>†</sup>

강원도지역사업평가원, \*강원대학교 화학공학과  
(2014년 8월 18일 접수, 2014년 12월 8일 수정, 2014년 12월 25일 채택)

### Prediction of Affinity between Membrane and Esters Using Solubility Parameter

Kun-Ho Song and Kwang-Rae Lee\*<sup>†</sup>

Gangwon Institute for Regional Program Evaluation, 192-1 Hyoja-dong, Chuncheon, Gangwon-do 200-701, Korea  
\*Dept. of Chemical Engineering, Kangwon National Univ., 192-1 Hyoja-dong, Chuncheon, Gangwon-do 200-701, Korea  
(Received August 18, 2014, Revised December 8, 2014, Accepted December 25, 2014)

**요약:** FASs로 표면 개질한 소수성 막을 이용하여 수용액으로부터 에스테르 성분을 분리/농축 가능성을 알기 위하여, FASs (Fluoroalkyl-silanes-coupling agent)의 용해도 파라미터를 구하여 에스테르와 물의 용해도 파라미터와 비교하였다. FASs의 용해도 파라미터는  $\delta_t = 16.9$ 이었으며, 에스테르(ethyl acetate  $\delta_t = 18.1$ , propyl acetate  $\delta_t = 18.0$ , ethyl propionate  $\delta_t = 17.9$ , butyl acetate  $\delta_t = 17.4$ , ethyl butyrate  $\delta_t = 17.0$ )의 용해도 파라미터와 비슷하였다. 그러나, 물의 용해도 파라미터는  $\delta_t = 47.8$ 이었으며, FASs의 용해도 파라미터( $\delta_t = 16.9$ )와는 큰 차이를 나타내었다. 이것은 FASs로 표면 개질한 소수성 막이 물 보다는 에스테르 성분에 매우 큰 친화도를 나타내는 것을 의미한다. FASs로 표면개질한 알루미늄 막을 통한 이들 에스테르 성분들의 투과플럭스에 대한 실험치는 용해도 파라미터에 의해 예측한 투과플럭스 크기의 순서와 거의 동일하였으며, 용해도 파라미터에 의한 투과플럭스 예측은 천연 향의 수용액으로부터 향의 주성분인 에스테르 성분을 분리/농축하는 데 적용할 수 있음을 보여준다.

**Abstract:** To find out the feasibility of the separating/enriching esters from aqueous solution using FASs (Fluoroalkyl-silanes-coupling agent)-surface modified hydrophobic membrane, the solubility parameter of FASs was obtained and compared with those of esters and water. The value of the solubility parameter of FASs ( $\delta_t = 16.9$ ) was almost same with those of esters (ethyl acetate  $\delta_t = 18.1$ , propyl acetate  $\delta_t = 18.0$ , ethyl propionate  $\delta_t = 17.9$ , butyl acetate  $\delta_t = 17.4$ , ethyl butyrate  $\delta_t = 17.0$ ). However, the calculated value of the solubility parameter of water was  $\delta_t = 47.8$ , which was far from the value of the solubility parameter of FASs ( $\delta_t = 16.9$ ). This means that the FASs-modified membrane has a much higher affinity to esters than water. The experimental results of permeation flux of esters used in this study showed that the order of permeation flux predicted by the solubility parameter was almost coincide with experimental results. It might be concluded that the solubility parameter may be applicable for a separating/enriching flavors from aqueous natural-flavor solution, in which esters are main components of natural flavors.

**Keywords:** membrane, FASs, esters, solubility parameter, affinity

#### 1. 서론

막분리 공정의 분리 메카니즘은 막이 가지고 있는 미세공의 형태, 미세공의 크기, 막의 물리·화학적 특성과

분리대상 물질의 형태, 크기, 물리·화학적 특성에 따라 압력, 농도 등의 추진력에 의하여 분리가 이루어진다. 대부분의 막분리 공정은 단순히 막의 물리적 특성(미세공의 형태, 미세공의 크기 등)과 분리대상 물질의 물리적 특성(형태, 크기 등)을 이용하고 있다.

그러나, 막과 분리대상물질의 화학적 특성을 이용하

<sup>†</sup>Corresponding author(e-mail: [krlee@kangwon.ac.kr](mailto:krlee@kangwon.ac.kr))

는 기능성 분리막 공정에서는 투과성분의 막에 대한 용해도와 확산도에 의해 영향을 받으며, 투과성분의 막에 대한 용해도는 투과성분과 막 간의 화학적 친화도에 의해 영향을 받는다. 막을 통한 특정 성분의 상대적 투과도(permeability)는 막의 표면활성층(skin layer) 및 투과성분의 특성(극성, 소수화도 등)에 좌우되며, 이러한 상대적 투과도는 막과 투과물(permeants)사이의 상호작용 특성뿐 아니라 상호작용의 강도에 의하여 영향을 받는다. 막과 투과물 사이의 인력(attraction force), 즉 상호작용이 강할수록 물질이 막상에 용해되는 정도가 높아 지지만, 너무 강한 경우에는 용질이 막에 고착(immobilized)되어서 투과속도는 감소하게 되며, 척력(repulsion force)이 클 경우에는 용질의 막투과가 감소하게 된다.

막을 이용하여 특정한 혼합물을 분리하고자 할 경우, 적절한 종류의 막을 선정하거나 기존의 막 표면을 기능성을 갖는 물질로 코팅[1]함으로써 특정 성분을 효율적으로 분리할 수 있다. 진술한 바와 같이, 막과 분리대상 성분과의 친화도를 예측함으로써 적절한 막을 선정할 수 있다. 특히, 표면을 개질하여 기능성을 부여한 막[2]을 이용하여 특정한 혼합물을 분리하고자 할 경우에는 표면을 개질할 적절한 막소재를 선정하는 기준으로 활용할 수 있다. 막 표면을 개질하는 목적으로는 막의 기능성을 부여하는 것 뿐아니라 실란(silane) 등의 소재를 막 표면에 코팅하여 막의 안정성을 높이기도 한다[3].

막소재에 대한 특정 성분의 용해도 특성을 예측하기 위한 방법으로 용해도 파라미터를 이용하는 방법[4-6], 플러리-허긴스 식을 변형한 방법[7-10], 표면장력을 이용한 방법[11] 등이 있으며, 막의 분리성능을 예측하기 위한 방법으로 이용되고 있다. Dorgan 등은 용해도 파라미터 방법으로 벤젠/사이클로헥산 혼합물의 투과증발성능을 계산하여 보고하였다[12].

본 연구에서는 기존의 알루미늄 무기막 지지체(substrate)의 표면에 silane-coupling제를 코팅하여 제조한 초소수성(super-hydrophobic) 기능성 막에 대한 유기물들의 친화도(affinity)를 예측하였다. 코팅물질인 FASs (fluoroalkyl silane)의 용해도 파라미터(solubility parameter)와 분리대상 물질인 ester (ethyl acetate, propyl acetate, ethyl propionate, butyl acetate, ethyl butyrate), 알코올(이소프로판올, 부탄올), 그리고 용매인 물의 용해도 파라미터를 구하였으며, 이들의 용해도 파라미터로부터 개질된 표면과 분리대상 물질 간의 친

화도를 예측함으로써 FASs로 코팅한 막으로 천연 향의 주성분인 esters의 분리 및 농축에의 적용 가능성을 예측하였다.

## 2. 이론적 배경

용해도 파라미터법은 고분자와 용매사이의 상호관계로부터 혼합액체의 거동과 고분자와 용매의 적합성을 예측하는데 이용되고 있다. Hildebrand[13]는 용해도가 용매의 응집성(cohesive properties)과 밀접한 관계가 있다고 가정하여, 용해도 파라미터(solubility parameter)  $\delta$ 를 식 (1)과 같이 제안하였다.

$$\delta = \left( \frac{E_{coh}}{V} \right)^{1/2} = e_{coh}^{1/2} [\text{cal/cm}^3]^{1/2} \quad (1)$$

where,  $V$  : molar volume [ $\text{cm}^3/\text{mol}$ ]

$E_{coh}$  : cohesive energy

( $= \Delta U_{vap} = \Delta H_{vap} - p\Delta V$ ) [ $\text{cal/mol}$ ]

$\Delta H_{vap}$  : enthalpy change of vaporization

$e_{coh}$  : cohesive energy density

혼합엔탈피변화(enthalpy change of mixing)  $\Delta H_m$ 은 식 (2)와 같다.

$$\Delta H_m = V\theta_1\theta_2(\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (2)$$

where,  $\theta_1, \theta_2$  : volume fraction of component 1 and 2, respectively

$\delta_1, \delta_2$  : solubility parameter of component and 2, respectively

고분자의 용해도 파라미터를 구하는 방법으로는 일반적으로 group contribution theory가 사용되고 있다. Fedors[14]는 용매에 대한 많은 자료를 토대로 하여 증발에너지와 몰부피와의 관계로부터 용해도 파라미터를 구하였으나, 이는 비극성 용매의 경우 잘 맞지만, 물과 알코올 같은 극성 용매나 극성 고분자의 경우에는 하나의 용해도 계수로 용해도 거동을 설명하기 어렵다. Hildebrand[13]는 식 (1)과 같이 응집에너지 밀도( $E_{coh}$ )만으로 용해도 파라미터(solubility parameter,  $\delta$ )를 표현

**Table 1.** Specification of the Surface-modified Alumina Membrane

| Material of substrate     | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|---------------------------|--------------------------------|
| Membrane diameter (IO/DO) | 6.45/8.00 mm                   |
| Length                    | 75.60 mm                       |
| Pore size of supporter    | 0.12 μm                        |
| Effective membrane area   | 18 cm <sup>2</sup>             |
| Coating layer thickness   | 200~300 nm                     |

하였다. 그러나, Hansen[15]은 고분자의 용해도 파라미터( $\delta$ )를 분산력(dispersion force), 극성력(polar force), 수소결합 성분(hydrogen bonding)으로 나타내어 식 (3)과 같이 표현하였다.

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (3)$$

where,  $\delta_d$  : 분산력(dispersion force) 성분에 의한 용해도 파라미터

$\delta_p$  : 극성력(polar force) 성분에 의한 용해도 파라미터

$\delta_h$  : 수소결합(hydrogen bonding)성분에 의한 용해도 파라미터

이들 세 성분은 3차원 공간에서 직교축에 대해 벡터 값으로 표시할 수 있으며, 반경 벡터의 끝부분이 바로 용해도 파라미터가 된다. 따라서 각 용매, 용질, 그리고 고분자가 삼성분 좌표( $\delta_d$ ,  $\delta_p$ ,  $\delta_h$ )로 표시될 수 있다. 고분자와 용매의 친화성 정도는 고분자와 용매를 표시하는 벡터들의 끝 점사이의 거리  $\Delta$ 에 의해 정해질 수 있다. 여기서, 거리  $\Delta$ 는 다음 식 (4)로 표시된다.

$$\Delta = [(\delta_{d,1} - \delta_{d,2})^2 + (\delta_{p,1} - \delta_{p,2})^2 + (\delta_{h,1} - \delta_{h,2})^2]^{1/2} \quad (4)$$

여기서,  $\Delta$  : 용해도 파라미터 차이

하첨자 1과 2 : 각각 용매와 고분자를 의미함.

$\Delta$ 가 감소하면 고분자의 용매에 대한 팽윤이 증가함을 의미하며, 고분자와 투과물 사이의 상호작용이 큼을 의미한다. 그러므로, 분리대상 용질의 용해도 파라미터 값을 알면, 이 수치와 비슷한 용해도 파라미터 값을 갖는 고분자 막을 선택하면 분리대상 용질과 막과의 친화

성이 높은 막을 선정할 수 있다. 분리막 공정에서 분리대상 물질과 친화성이 높은 막소재를 선정하는데 사용할 수 있다.

### 3. 실험

#### 3.1. 알루미늄막의 표면개질

표면개질을 위한 다공성 지지막은 튜브형(tube-type) 알루미늄( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 막((주)동서)을 지지체(substrate)로 사용하였다(Table 1). 알루미늄 막의 표면을 소수성으로 개질하기 위하여 silane-coupling agent (FASs, Fluoroalkylsilanes, 시그마알드리치)를 사용하였다. 코팅 전 순수 알루미늄 막 표면의 불순물을 제거하기 위하여 아세톤으로 세척하고 건조시켰다. 다공성 알루미늄 막의 양단은 테프론 마개를 이용하여 양끝을 밀폐시킨 후, 제조한 코팅용액(헥사데칸 : 사업화탄소 : 클로로포름 : 실란 커플링제 = 300 : 30 : 30 : 1 v/v)에 상온에서 12시간 동안 담가 두어 코팅하였다. 12시간 동안 처리된 알루미늄 막에 잔류한 코팅 용액을 제거하기 위해서 클로로포름으로 알루미늄 막을 세척한 후 건조하였다. 건조시킨 후, 알루미늄 막의 표면에 남아 있는 잔류 클로로포름을 제거하기 위해서 초순수로 수차례 세척하였다. 제조된 막은 120°C에서 30분간 열처리과정을 거친 후, 투과 증발 시스템에 적용하기 위해 모듈로 제작하였다.

#### 3.2. 표면 개질한 알루미늄 막의 특성 분석

실란 커플링제로 표면 개질된 다공성 알루미늄막의 표면을 분석하기 위하여 FT-IR, ESCA, SEM, 접촉각 측정을 수행하였다.

**FT-IR Spectra 분석** : 실란 커플링제(FASs, Fluoroalkylsilanes)로 표면 개질한 알루미늄막 표면의 소수성을 확인하기 위해 FT-IR 분석(FT-3000, BIO-RAD, U.S.A.; FT-IR의 분해능은 2 cm<sup>-1</sup>)을 실시하였으며, FASs로 코팅한 다공성 알루미늄막 표면에서의 Si-O-Al, Si-O-Si, Si-C, -CF<sub>2</sub>-, -CF<sub>3</sub>의 관능기 도입여부를 확인하였다.

**ESCA 분석** : 실란 커플링제(FASs)로 표면 개질한 알루미늄막 표면에서의 각 원소의 조성비와 결합여부를 알아보기 위하여 표면분석장치(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA); ARIESARSC 10MCD 150, VSW, 영국)를 이용하여 분석하였다. 개질된 막 표면에서의 O/Si : C/Si : F/Si : Cl/Si의 원소비는 각각 0.72 : 1.15 : 4.23 : 0.00이었으며, 막표면에서의 F의 농도수준

**Table 2.** Group Contribution Parameter for the FASs Coated Membrane

| Group                             | $F_d$<br>( $J^{1/2} \cdot cm^{3/2} \cdot mol^{-1}$ ) | $F_p^2$<br>( $J^{1/2} \cdot cm^{3/2} \cdot mol^{-1}$ ) | $E_h$<br>( $J \cdot mol^{-1}$ ) | V<br>( $cm^3 \cdot mol^{-1}$ ) |
|-----------------------------------|--|--|---------------------------------|--------------------------------|
| 1 -CF <sub>3</sub> <sup>a</sup>   | 561  | 0  | 8090                            | 54.8                           |
| 5 -CF <sub>2</sub> - <sup>a</sup> | 1535   | 2418025  | 3280                            | 23.1                           |
| 1 -C-(perfluoro) <sup>b</sup>     | 0  | 0  | -6340                           | -38.3                          |
| 2 -CH <sub>2</sub> - <sup>a</sup> | 540  | 0  | 0                               | 16.1                           |
| 13 -F <sup>b</sup>                | 1098.5   | 905542.6   | 4190                            | 18                             |
| 1 -Si <sup>a</sup>                | 0  | 0  | 3400                            | 0                              |
| Sum                               | 3734.5   | 3323568  | 76020                           | 398.2                          |

<sup>a</sup> : Hansen group contribution parameter[17]

<sup>b</sup> : Calculated values of the group contribution parameter with UNIFAC group contribution parameter

이 가장 높게 나타났다. 소수성을 가장 크게 나타내는 F가 표면에서 가장 높은 농도로 포함되어 있는 것은 실란 커플링제(FASs)가 표면에 코팅되었다는 것을 의미하며, 개질된 표면이 강한 소수성을 나타낸다는 것을 알 수 있다.

**접촉각(Contact angle) 측정 :** FASs로 코팅한 막에 대한 물방울의 접촉각이 162°를 나타내었다. 본 실험에서 사용한 막은 비다공성 평판이 아니라 다공성이면서 튜브형의 굴곡 표면임에도 불구하고 물방울의 접촉각( $\theta$ )이 162°를 나타내는 것은 강한 소수성 표면임을 보여 준다.

**SEM에 의한 표면 분석 :** 소수성 실란 커플링제(FASs)로 표면 개질한 다공성 알루미늄막의 표면과 단면을 전자현미경(SEM; Hitachi, Model S-510)을 이용하여 분석하였으며, 막 표면에서의 실란 커플링제들이 표면에 약 20 nm 두께로 코팅되어 있는 것을 알 수 있었다.

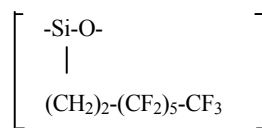
#### 4. 결과 및 토론

##### 4.1. 무기막 표면코팅 물질인 소수성 FASs의 용해도 파라미터의 계산

FASs로 표면을 개질된 소수성 무기막의 분리성능을 예측하기 위하여, Hansen의 용해도 파라미터를 이용하여, 코팅물질인 FASs의 용해도 파라미터를 구하였으며, 이 막(membrane)에 의한 분리대상 물질인 ester (ethyl acetate, propyl acetate, ethyl propionate, butyl acetate, ethyl butyrate), 알코올 (이소프로판올, 부탄올), 그리고 용매인 물의 용해도 파라미터를 구하였다.

무기막 표면에 코팅된 FASs의 반복단위 구조는 다음

과 같으며, FASs의 반복단위 구조가 가지고 있는 작용기 그룹은 -CF<sub>3</sub>, -CF<sub>2</sub>-, -C-(perfluoro), -CH<sub>2</sub>-, -F, -Si이다. 이들의 각 작용기 그룹들에 대한 Hansen group contribution parameter값을 Table 2에 나타내었다.



각 작용기의 단위 그룹들에 대한 group contribution parameter를 이용하여 용해도 파라미터를 계산하기 위한 분산력, 극성력, 수소결합 성분들에 대한 관계식은 다음과 같다.

$$\delta_t = \sqrt{(\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2)} \tag{5}$$

여기서, dispersion force :  $\delta_d = \frac{\sum F_{di}}{V}$

polar force :  $\delta_p = \frac{\sqrt{\sum F_p^2}}{V}$

hydrogen bonding :  $\delta_h = \sqrt{\frac{\sum E_h}{V}}$

$F_{di}$  : dispersion component,

$F_p^2$  : polar component

$E_h$  : hydrogen bonding component

고분자 물질과 유기물의 용해도 파라미터(solubility parameter)는 고분자 물질과 투과성분인 유기물 간의

**Table 3.** Hansen and Hoy's Cohesion Parameter for Liquids

| Permeant                       | $\delta/MP^{1/2}$ |            |            |            |
|--------------------------------|-------------------|------------|------------|------------|
|                                | $\delta_d$        | $\delta_p$ | $\delta_h$ | $\delta_t$ |
| Ethyl acetate <sup>a</sup>     | 13.4              | 8.6        | 8.9        | 18.1       |
| Ethyl butyrate <sup>a</sup>    | 13.8              | 7.6        | 6.4        | 17.0       |
| Ethyl propionate <sup>a</sup>  | 14.0              | 8.1        | 7.8        | 17.9       |
| Butyl acetate <sup>a</sup>     | 15.8              | 3.7        | 6.3        | 17.4       |
| Propyl acetate <sup>a</sup>    | 14.1              | 8.1        | 7.8        | 18.0       |
| Isopropyl alcohol <sup>b</sup> | 15.5              | 9.0        | 16.8       | 23.5       |
| Butanol <sup>a</sup>           | 16.0              | 5.7        | 15.8       | 23.1       |
| benzen <sup>a</sup>            | 18.4              | 0.0        | 2.0        | 18.6       |
| water <sup>a</sup>             | 15.6              | 16.0       | 42.3       | 47.8       |
| FASs <sup>b</sup>              | 9.4               | 4.6        | 13.8       | 16.9       |

<sup>a</sup> : Hansen solubility parameter[17]

<sup>b</sup> : Calculated values of the solubility parameter with Hansen group contribution parameter and cohesive energy

상호인력을 나타내는 척도로서 사용될 수 있으며, 이 값이 비슷할수록 혼합물의 각 성분 간에 강한 인력이 작용하여 잘 혼합된다. Table 3에 나타낸 바와 같이, Hansen의 용해도 파라미터법에 의해 계산된 FASs의 용해도 파라미터는  $\delta_t = 16.9$ 이었다.

#### 4.2. 분리대상 물질인 유기물(Esters)의 용해도 파라미터의 계산

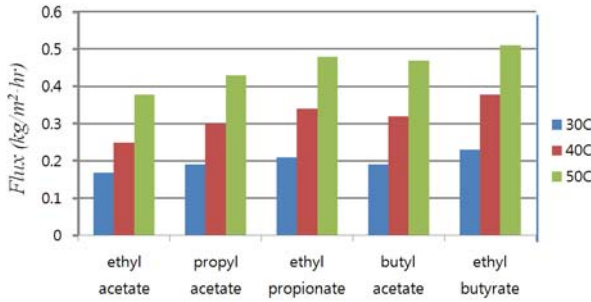
Hansen group contribution parameter 값(Table 2)과 식 (5)로부터 계산한 FASs의 용해도 파라미터 및 각 유기물(ethyl acetate, propyl acetate, ethyl propionate, butyl acetate, ethyl butyrate, isopropyle alcohol, butanol, benzene)과 물에 대한 용해도 파라미터를 구하여 Table 3에 나타내었다.

유기물인 Ethyl acetate ( $\delta_t = 18.1$ ), Propyl acetate ( $\delta_t = 18.0$ ), Ethyl propionate ( $\delta_t = 17.9$ ), Butyl acetate ( $\delta_t = 17.4$ ), Ethyl butyrate ( $\delta_t = 17.0$ ), Benzen ( $\delta_t = 18.6$ ) 등의 용해도 파라미터 값이 FASs의 용해도 파라미터  $\delta_t = 16.9$ 와 비슷한 용해도 값을 가지므로 표면 개질한 막과의 친화력이 좋을 수 있다. 용해도 파라미터의 크기가 Ethyl acetate ( $\delta_t = 18.1$ ) > Propyl acetate ( $\delta_t = 18.0$ ) > Ethyl propionate ( $\delta_t = 17.9$ ) > Butyl acetate ( $\delta_t = 17.4$ ) > Ethyl butyrate ( $\delta_t = 17.0$ ) > FASs ( $\delta_t = 16.9$ )이다. 즉, 막의 표면 개질 성분인 FASs에 대한 친화도는 Ethyl acetate ( $\delta_t = 18.1$ ) < Propyl acetate

( $\delta_t = 18.0$ ) < Ethyl propionate ( $\delta_t = 17.9$ ) < Butyl acetate ( $\delta_t = 17.4$ ) < Ethyl butyrate ( $\delta_t = 17.0$ )임을 의미하므로, 표면 개질된 막에 대한 이들 Ester 성분의 투과도 순서를 예측하게 해준다.

그러나, 물의 용해도 파라미터 값은  $\delta_t = 47.8$ 로서 FASs의 용해도 파라미터 값  $\delta_t = 16.9$ 와 차이가 많았다. 이는 FASs와 물 분자는 서로 친화도가 작다는 것을 의미한다.

알코올/물 혼합물과 같은 극성-극성 혼합물의 경우, 투과 성분간의 상호 인력은 극성 결합과 수소결합에 의해 결정된다. 이소프로판올( $\delta_t = 23.5$ )과 부탄올( $\delta_t = 23.1$ )은 비슷한 수치의 용해도 파라미터 값을 가지고 있지만, 이소프로판올은 물에 잘 용해되고, 부탄올은 물에 잘 용해되지 않는다. 이는 Table 2에 나타낸 바와 같이, 극성력( $\delta_p$ )과 수소결합( $\delta_h$ )에 의한 이소프로판올의 용해도 파라미터가  $\delta_p = 9.0, \delta_h = 16.8$ 로서 부탄올의  $\delta_p = 5.7, \delta_h = 15.8$ 보다 크기 때문에, 이소프로판올의 용해도가 부탄올보다 크다. 이소프로판올의 극성력( $\delta_p$ )과 수소결합( $\delta_h$ )에 의한 용해도 값이 물의  $\delta_p = 16.0, \delta_h = 42.3$ 과 더 비슷한 수치를 나타내기 때문이다. 즉, 극성-극성 혼합용액의 경우, 극성력( $\delta_p$ )과 수소결합( $\delta_h$ )에 의한 상호인력이 용해도에 주된 인자로 작용하는 것으로 해석된다[16].



**Fig. 1.** Flux of esters through the surface modified alumina membrane at various temperatures.

4.3. 표면 개질한 알루미나 막에 대한 Esters의 투과 fluxes 측정실험치와 용해도 파라미터의 계산치와의 관계

분리대상 물질인 유기물(Esters)의 표면 개질한 알루미나 막에 대한 투과 fluxes를 투과증발공정으로 측정할 결과를 아래 그래프에 나타내었다. 공정 온도가 30, 40, 50°C로 증가함에 따라 투과 플럭스 양은 증가하였다.

전술한 바와 같이 알루미나 막의 표면 개질 성분인 FASs에 대한 친화도는 Ethyl acetate ( $\delta_t = 18.1$ ) < Propyl acetate ( $\delta_t = 18.0$ ) < Ethyl propionate ( $\delta_t = 17.9$ ) < Butyl acetate ( $\delta_t = 17.4$ ) < Ethyl butyrate ( $\delta_t = 17.0$ ) 이었으나, 실험으로 측정된 투과 플럭스는 ethyl propionate가 butyl acetate보다 소량 크게 나타났다. 그러나, 용해도 파라미터에 의해 예측한 투과 플럭스의 크기의 순서가 Ethyl acetate < Propyl acetate < Ethyl propionate < Ethyl butyrate인 것과 실제로 측정된 실험치에 의한 투과플럭스의 크기 순서가 거의 일치함을 알 수 있었다. 따라서, 용해도 파라미터에 의한 투과 플럭스의 예측은 ester류의 유기물의 flux를 예측하는데 유용하게 쓰일 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

막(membrane)을 통한 물질의 투과도(permeability, P)는 막표면에서의 수착(sorption, S)과 막을 통과하는 확산계수(diffusivity, D)의 곱(P=DS)으로 나타낸다. 물질의 확산계수가 비슷할 경우, 투과도는 막의 표면에 수착하는 량에 비례한다. 막 표면에의 수착은 막 표면과 물질 간의 친화도(affinity)에 의해 결정되므로, 친화도에 의해 각 물질의 투과도를 예측할 수 있다. 향(flavor)을 나타내는 주성분인 esters의 용해도 파라미터는 Ethyl ace-

tate ( $\delta_t = 18.1$ ), Propyl acetate ( $\delta_t = 18.0$ ), Ethyl propionate ( $\delta_t = 17.9$ ), Butyl acetate ( $\delta_t = 17.4$ ), Ethyl butyrate ( $\delta_t = 17.0$ ), Benzen ( $\delta_t = 18.6$ )으로서 표면 개질 물질인 FASs의 용해도 파라미터( $\delta_t = 16.9$ )와 비슷하였으나, 물의 용해도 파라미터 값( $\delta_t = 47.8$ )과는 차이가 매우 컸다. 이는 FASs로 개질한 막 표면과 esters 성분간의 친화도가 매우 크지만, 물 분자와는 친화도가 매우 작다는 것을 의미한다. 또한, 용해도 파라미터에 의해 예측한 투과 플럭스의 크기의 순서가 Ethyl acetate < Propyl acetate < Ethyl propionate < Ethyl butyrate인 것과 실제로 측정된 실험치에 의한 투과플럭스의 크기 순서가 거의 일치함을 알 수 있었다. 그러므로 용해도 파라미터에 의한 투과 플럭스의 예측은 ester류의 유기물의 flux를 예측하는데 유용하게 쓰일 수 있을 것으로 판단되며, FASs로 표면 개질한 막을 이용하여, 저농도의 향 성분이 함유되어 있는 천연혼합물 수용액로부터의 향 성분의 분리·농축에 사용할 수 있을 것이다.

감 사

2013년도 강원대학교 학술연구조성비로 연구하였음 (과제번호-120131174).

References

1. H. Jang, I. C. Kim, and Y. Lee, "Membrane permeation characteristics and fouling control through the coating of poly(vinyl alcohol) on PVDF membrane surface", *Membrane Journal*, **24**, 276 (2014).
2. C. H. Park, H. S. Kim, and Y. M. Lee, "surface modification of proton exchange membrane by introduction of excessive amount of nanosized silica", *Membrane Journal*, **24**, 301 (2014).
3. D. H. Shin, N. Kim, and Y. T. Lee, "Surface modification of reverse osmosis membrane skin layer by silane compound", *Membrane Journal*, **16**, 106 (2006).
4. Y. S. Kang, S. W. Lee, U. Y. Lee, and J. S. Shim, "Pervaporation of water-ethanol mixtures through crosslinked and surfacemodified poly(vinyl alcohol) membrane", *J. Membr. Sci.*, **51**, 215 (1990).

5. J. W. Rhim and R. K. Kim, "Pervaporation separation of MTBE-methanol mixtures using cross-linked PVA membranes", *J. Appl. Polym. Sci.*, **75**, 1699 (2000).
6. S. C. George, K. N. Ninan, and S. Thomas, "Pervaporation separation of chlorinated hydrocarbon and acetone mixtures with crosslinked styrene-butadiene rubber and natural rubber blend membranes", *J. Membr. Sci.*, **176**, 131 (2000).
7. M. Niang, G. Luo, and P. Schatzel, "Pervaporation separation of methyl *tert*-butyl ether/methanol mixtures using a high-performance blended membrane", *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, 875 (1997).
8. R. Y. M. Huang, R. Pal, and G. Y. Moon, "Pervaporation dehydration of aqueous ethanol and isopropanol mixtures through alginate/chitosan two-ply composite membranes supported by poly(vinylidene fluoride) porous membrane", *J. Membr. Sci.*, **167**, 275 (2000).
9. A. A. Bhat and V. G. Pangarkar, "Methanol-selective membranes for the pervaporative separation of methanol-toluene mixtures", *J. Membr. Sci.*, **167**, 187 (2000).
10. C. J. Brinker, R. Sehgal, S. L. Hietala, R. Deshpande, D. M. Smith, D. Loy, and C. S. Ashley, "Sol-gel strategies for controlled porosity inorganic materials", *J. Membr. Sci.*, **94**, 85 (1994).
11. S. Sakohara, F. Muramoto, T. Sakata, and M. Asaeda, "Separation of acetone/water mixture by thin acrylamide gel membrane prepared in pores of thin ceramic membrane", *J. Chem. Eng. Jpn.*, **23**, 40 (1990).
12. J. R. Dorgan and S. Y. Nam, "Prediction of pervaporation performance using solubility parameter calculation", *Korean Membrane Journal*, **5**, 36 (2003).
13. C. M. Hansen, "Chap. 35, Solubility Parameters", *Paint and Coating Testing Manual*, 383 (1995).
14. R. F. Fedors, "A method for estimating both the solubility parameters and molar volumes of liquids", *Polym. Eng. Sci.*, **14**, 147 (1974).
15. C. M. Hansen, "Hansen Solubility Parameters; A User's Handbook", CRC Press, 2nd ed. (2012).
16. V. Nguyen, W. Yoshida, J. D. Jou, and Y. Cohen, "Kinetics of free-radical graft polymerization of 1-vinyl-2-pyrrolidone onto silica", *J. Polym. Sci. A*, **40**, 26 (2002).
17. A. F. M. Barton, "CRC handbook of solubility parameters and other cohesion parameters", CRC Press, 2nd ed. (1991).