

## 가교키토산 복합막을 통한 알콜수용액의 탈수 - I. 화학적가교를 통한 복합막의 제조와 에탄올의 탈수 -

이 영 무<sup>†</sup> · 남 상 용 · 오 부 근<sup>1)</sup> · 이 병 렬<sup>2)</sup>  
우 동 진 · 이 규 현\* · 원 장 목\*\* · 하 백 현\*\*

한양대학교 공과대학 공업화학과 · \*신경건설 연구소 · \*\*한양대학교 공과대학 화학공학과  
(1996년 1월 31일 접수, 1996년 3월 5일 채택)

### Dehydration of Alcohol Solutions through Crosslinked Chitosan Composite Membranes - I. Preparation of Chemically Crosslinked Chitosan Composite Membranes and Ethanol Dehydration -

Young Moo Lee<sup>†</sup>, Sang-Yong Nam, Boo-Keun Oh<sup>1)</sup>, Byung-Ryul Lee<sup>2)</sup>,  
Dong-Jin Woo, Kyu-Hyun Lee\*, Jang-Mook Won\*\*, and Baek-Hyun Ha\*\*

Dept. of Industrial Chemistry, College of Engineering, Hanyang University, Seoul, Korea 133-791

\*RND Center, SunKyong Engineering and Construction Ltd, Seoul, Korea

\*\*Dept. of Chemical Engineering, College of Engineering, Hanyang University, Seoul, Korea 133-791

(Received January 31, 1996, Accepted March 5, 1996)

**요 약 :** 키토산용액을 다공성폴리술폰 한외여과막에 코팅을 하여 투과증발용 키토산 복합막을 제조하였다. 제조한 키토산 복합막을 디알데히드를 이용하여 화학적으로 가교하여 물-에탄올 혼합물의 투과증발 분리 실험을 행하였다. 화학적 가교를 위하여 사용한 알데히드는 글리옥살, 테레프탈알데히드, 글루탈알데히드였으며, 이중 글루탈알데히드가 가장 우수한 가교효과를 나타내었다. 글루탈알데히드로 표면가교한 키토산 복합막에 대해서 조작온도와 가교조건에 따른 투과증발 성능을 관찰하였다. ATR-FTIR을 이용하여 글루탈알데히드로 표면가교한 키토산복합막의 가교메카니즘의 고찰과 주사각도를 변화시키면서 표면으로부터의 가교정도 및 열처리에 의한 free 알데히드의 반응을 관찰하였다. 글루탈알데히드로 표면가교를 하는 경우 가교제의 사슬이 유동성을 가지고 있어서 가교시간의 증가에 따라서 선택도는 점차로 증가하다가 감소하여 최적치를 나타내고, 투과유량은 감소하였다.

**Abstract:** Chitosan composite membranes were prepared by casting chitosan solution onto porous polysulfone ultrafiltration membrane. Composite membranes to separate water from aq. ethanol solution were chemically crosslinked by using various crosslinking agent, glyoxal, terephthalaldehyde and glutaraldehyde. The morphology of surface crosslinked chitosan composite membranes were examined by scanning electron microscopy. ATR-FTIR was employed to confirm the crosslinking mechanism of surface crosslinked chitosan composite membranes. In the case of glutaraldehyde, optimum separation factor and decreasing trend of flux were shown.

1) Current address : Central Research Institute of Chemical Technology, Samsung Advanced Institute of Technology, Daejeon, Korea

2) Current address : Pacific Research and Development Center, Kyungkido, Korea 449-900

## 1. 서 론

일반적으로 유기용제를 화학공정에 사용할 경우에는 고순도가 요구되므로 유기용제에 물이 함유되어 있는 것을 최대한 억제시키기 위하여 유기액체와 용제를 분리시켜야 한다. 이런 경우에 고분자를 이용한 투과증발공정은 순수한 유기용제를 얻는데 유용한 방법중의 하나이다. 특히, 유기액체 혼합물중에서도 혼합된 물질들의 비점이 높아 에너지 소비가 매우 높으며, 공비혼합점으로 인해 분리의 제한을 받는 물질이나, 유사한 비점을 갖는 화합물의 혼합물 또는 열에 민감한 혼합물을 분리할 때에는 단순한 증류공정보다 투과증발막을 이용하여 유기용제를 분리함으로써 운영비가 저렴하게 소모될 뿐만 아니라 간단한 조작으로 낮은 온도에서 효율적으로 분리공정을 행할 수 있는 장점이 있다[1].

유기액체혼합물을 분리하기 위한 투과증발막의 개발에 많은 연구가 진행되어, 최초로 미국의 아메리칸 오일 회사[2,3]에서 폴리에틸렌 막을 소재로 하여 투과증발막을 개발하게 되었으나, 이 막은 우수한 선택도를 가졌음에도 불구하고 투과속도가 낮은 관계로 실용화되지는 못하였으며, 그 이후에도 막소재의 궁핍으로 인하여 별다른 실효를 거두지 못하였다. 그러나, 최근에 특정한 분리공정에 이용될 막의 제조가 가능하게 되었고, 증공사나 복합막의 출현등으로 합성수지막을 이용한 유기용제수용액의 분리에 새로운 관심이 집중되었는데, 서독의 GFT사에서는 폴리비닐알코올을 주원료로 하는 투과증발막을 개발하여 유기용제 및 그 혼합물을 상업적규모로 탈수시키는 데 성공하였다[4].

일반적으로 투과증발용 막을 상업적으로 제조하는 경우, 복합막을 제조하게 되는데, 이는 투과증발용 고분자막의 경우 두께가 감소할수록 투과유량이 증가하기 때문이다. 그러나 막의 두께가 감소할수록 기계적 강도가 상대적으로 약화되므로 평막의 형태로는 응용이 불가능하다. 이러한 단점을 극복하기 위하여 상층에 분리능을 가진 활성층이 존재하고, 하부에 활성층의 기계적 강도를 유지하기 위한 지지층을 가지는 형태의 비대칭막이나 복합막을 제조하게 된다.

키토산은 키틴을 탈아세틸화한 물질이며,  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)-2-아세타미드-2-데옥시-D-글루코오스 잔기의 비분자쇄로 구성된 것으로 셀룰로오스와 유사한 구조를 가지고 있고, 곰팡이, 효모, 무척추해양동물,

갑각물의 외골격에서 발견되고 있는 물질이다. 일반적으로 갑각류로부터 얻어지는 키틴이  $\alpha$ -키틴이고, 무척추해양동물로부터 얻어지는 키틴이  $\beta$ 키틴이다. 키틴은 물이나 다른 용제에 불용인 반면에 키토산은 여러가지 산성용매, 예를 들어 개미산이나 아세트산에 용해되므로 키틴보다 산업적으로 더욱 많이 응용되고 있다. 또한 키토산은 생체적합성이 우수하다고 알려져 있어 섬유나 필름형태로 제조하여 수술용봉합사[5,6]나 의료용 재료[7,8], 화장품첨가제[9] 등에 쓰이기도 한다. 키토산은 셀룰로오스와 유사한 구조를 가지고 있으며 기계적강도가 우수하며[10,11] 물과의 친화성이 뛰어나 투과증발에 매우 유용한 재료이다[12-18]. 본 연구에서는 전보[13]에 이어 키토산을 복합막으로 제조하여 물/에탄올 분리를 행하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약 및 재료

실험에 사용된 키토산은 신일본화학의 상품명 Chitosan-LC인 탈아세틸화도가 76%인 산업용등급을 사용하였다. 키토산을 화학적으로 가교하기 위하여 글루탈알데히드(Junsei Chemical), 글리옥살(Katayama Chemical), 테레프탈알데히드(동경화학)를 시약급을 그대로 사용하였다. 키토산을 용해하기 위한 용매로는 아세트산(Junsei Chemical)을 사용하였으며, 가교제용액을 제조하기 위하여 메탄올(Duksan Chemical) 시약급을 그대로 사용하였다. 복합막을 제조하기 위한 지지체로 사용한 다공성 폴리술폰 한외여과막(분획분자량 5,000~10,000, 순수 투과성능 35L/hr m<sup>2</sup> Kg/cm<sup>2</sup>)은 미국 UOP사로부터 구입하여 사용하였다.

### 2.2. 키토산 복합막의 제조

2wt%의 초산수용액에 일정량의 키토산을 용해하여 1wt%의 키토산 용액을 제조하였으며, 유리필터를 이용하여 키토산용액중의 불용물을 제거하였다. 다공성 폴리술폰 한외여과막을 지지체로 하고, 자체 제작한 자동캐스팅 장치를 이용하여 키토산 용액을 지지체 위에 코팅을 하였다. 코팅된 막을 60℃의 오븐에서 48시간 이상 건조하여 복합막을 제조하였다.

### 2.3. 키토산 복합막의 가교

제조한 키토산 복합막의 표면을 가교하기 위하여

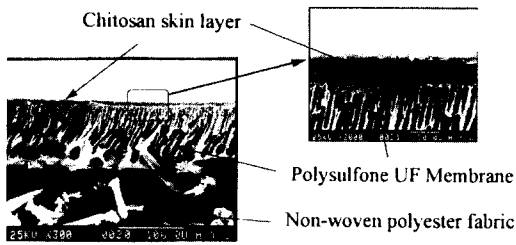


Fig. 1. SEM photographs of chitosan composite membrane.

글루탈알데히드, 글리옥살, 테레프탈알데히드등의 디알데히드를 사용하였다. 가교용액은 디알데히드를 일정비율로 메탄올에 첨가하여 제조하였으며, 제조한 가교용액을 30℃로 유지하면서 키토산복합막을 일정시간 침지하여 표면을 가교하였다.

2. 4. 투과증발실험

투과증발실험은 Lee[19] 등이 행한 방법과 동일한 방법으로 행하였다. 분리결과는 Shimadzu사의 GC-14B 가스크로마토그래피를 사용하여 분석하였다.

2. 5. 복합막의 구조분석

복합막의 단면구조를 확인하기 위하여 전자주사현미경(SEM, Jeol Model 35CF)을 사용하였으며, 가교구조를 확인하기 위하여 ATR-FTIR(Nicolet, Model 5DX)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 복합막의 제조

지지체로 사용한 다공성 한외여과막은 상층은 다공성의 폴리술폰층으로 이루어져 있고, 하층은 폴리에스테르 부직포로 구성되어 있다. 지지체 위에 코팅되는 키토산층이 투과증발분리를 수행하는 활성층의 역할을 한다[20]. Fig. 1에 제조한 키토산 복합막의 전자주사현미경 사진을 나타내었다. Fig. 1에서 가장 하부에 폴리에스테르로 만들어진 부직포층이 존재하고, 가운데에 다공성의 폴리술폰한외여과층이 존재하고, 실질적으로 투과증발분리를 수행하는 활성키토산층이 가장 상부에 코팅되어 있음을 확인할 수 있다. 그림에서 키토산층이 10μm이하의 두께로 코팅되어 있음을 확인할 수 있었고, 기공을 관찰할 수 없었다. 전자주사현미경으로 키토산층이 폴리술폰 한외여과막

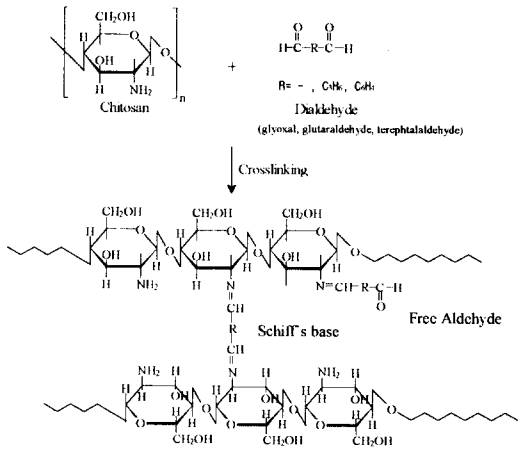


Fig. 2. Ideal scheme of dialdehyde crosslinking mechanism.

에 코팅되었음을 확인하여서 이를 투과증발실험에 사용하였다.

3. 2. 키토산복합막의 가교

키토산과 디알데히드의 가교 메카니즘을 Fig. 2에 나타내었다. 키토산은 키틴의 탈아세틸화된 형태로서 free NH<sub>2</sub>가 존재하게 된다[21,22]. 이러한 free NH<sub>2</sub>는 알데히드와 반응하여 Schiff's base를 형성하게 되며, 가교제인 디알데히드의 양말단이 다 반응을 일으키는 경우 키토산 주쇄를 가교시키게 되고, 한쪽 말단만이 반응을 하는 경우 반응성이 있는 알데히드가 free 알데히드의 형태로 남아있게 된다.

Fig. 3에 글루탈알데히드로 표면가교된 키토산복합막의 ATR-FTIR 그림을 나타내었다. ATR-FTIR의 각도를 변화시키면서 키토산복합막 활성층의 표면에서부터의 피크를 관찰하였다. 각도가 증가하면서 1735cm<sup>-1</sup>에서 나타나는 알데히드에 의한 피크가 증가하는 것을 관찰할 수 있다. 특히 30도와 35도에서는, 즉 표면에서 근접할수록 피크가 관찰되지 않는 것으로 보아 활성층 표면에서의 가교가 더욱 효과적으로 이루어진다고 보여진다. 이러한 결과로 키토산 복합막을 알데히드로 표면가교시키는 경우 표면에서부터 가교제의 확산이 일어나면서 가교가 이루어지게 되어서 표면부터 점차적으로 가교가 되는 구조를 가지게 된다고 볼 수 있으며 가교시간과 가교용액의 농도를 변화시킴으로써 적절한 가교도를 지니는 키토산 복합막을 제조할 수 있다.

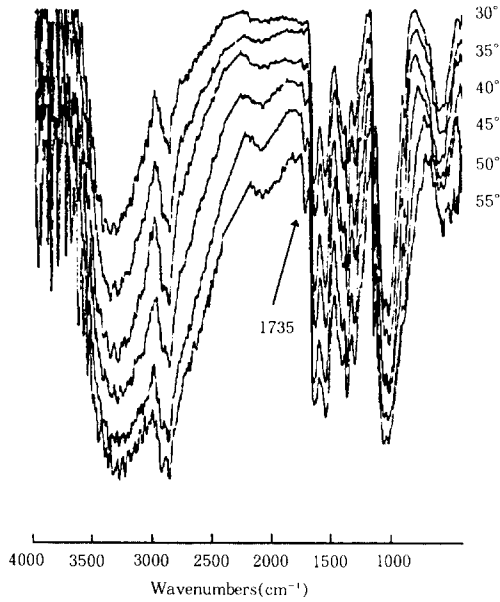


Fig. 3. Surface crosslinked and thermally aged chitosan composite membrane.

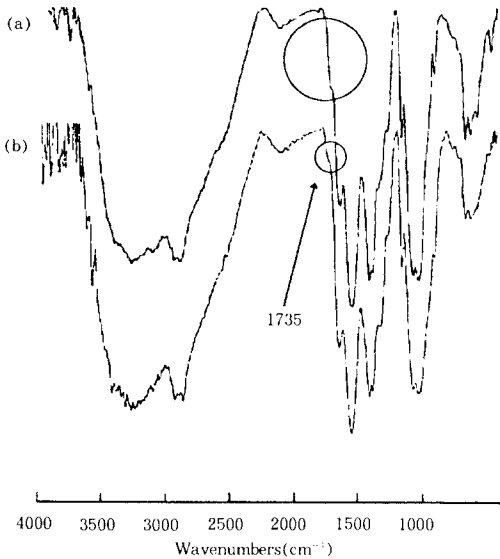


Fig. 4. Effect of thermal aging on aldehyde content. (a) before thermal aging, (b) after thermal aging.

키토산에 디알데히드를 반응시키는 것처럼 화학반응을 일으키는 가교제를 사용하는 경우 고온에서 열처리를 하게 되면 남아있던 free 알데히드들이 반응

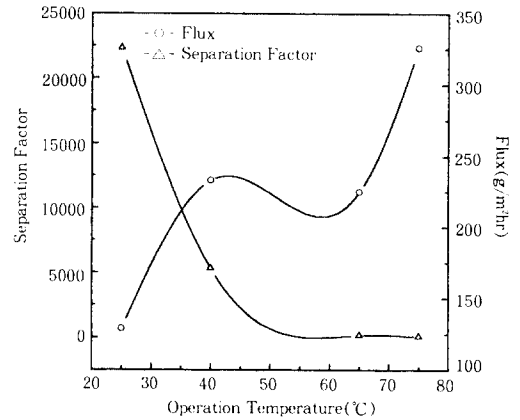


Fig. 5. Effect of operation temperature on pervaporation of chitosan composite membrane in the separation of ethanol-water mixture at 75°C (Feed : 95wt% aqueous ethanol).

을 하게 되어서 가교가 더욱 진행될 수 있다고 보고 되었다[23]. Fig. 4에 글루탈알데히드로 표면가교된 키토산복합막의 열처리전후의 ATR-FTIR 그림을 나타내었다. 열처리는 120°C의 오븐에서 3시간동안 진행하였다. 열처리전후를 비교하면 1735cm<sup>-1</sup>의 알데히드에 의한 카르보닐 피크의 크기가 달라지는 것을 관찰할 수 있는데, 이렇게 열처리 후에 1735cm<sup>-1</sup>의 피크가 감소하는 것은 free 알데히드의 반응에 기인하는 것이다. 이것은 열처리를 행함으로써 초기 가교 반응시에 완전하게 가교반응에 참여하지 못하였던 free 알데히드들이 충분한 활성화 에너지를 공급받음으로써 가교반응을 일으키기 때문이라고 생각된다.

### 3. 3. 투과증발실험

#### 3. 3. 1. 미가교키토산 복합막

키토산용액을 이용하여 제조한 키토산복합막에 대한 투과증발결과를 Fig. 5에 나타내었다. 공급액은 95wt% 에탄올수용액을 사용하였으며, 조작성온도를 변화시키면서 경향을 관찰하였다. 그림에서 조작성온도가 증가함에 따라서 투과유량은 증가하고, 선택도는 감소하는 경향을 볼 수 있다. 이러한 경향은 조작성온도가 상승함에 따라서 키토산내의 분자사슬의 유동성이 증가하기 때문이며, 이로 인하여 투과물질인 물과 에탄올이 투과할 수 있는 자유체적이 증가하기 때문이다. 온도가 증가함에 따른 투과유량의 증가는 물의

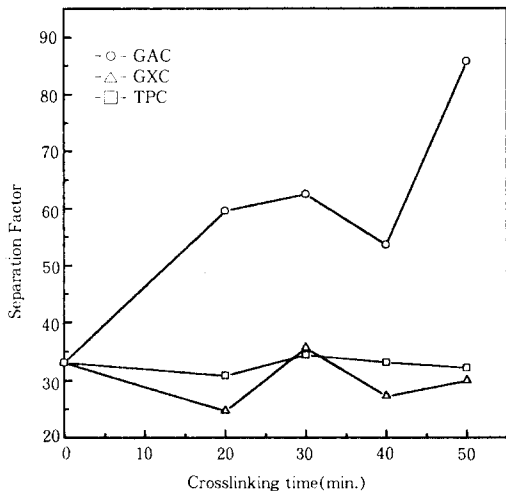


Fig. 6. Effect of crosslinking agents on separation factor of surface crosslinked chitosan composite membrane in the separation of ethanol-water mixture at 75°C (Feed : 95wt% aqueous ethanol).

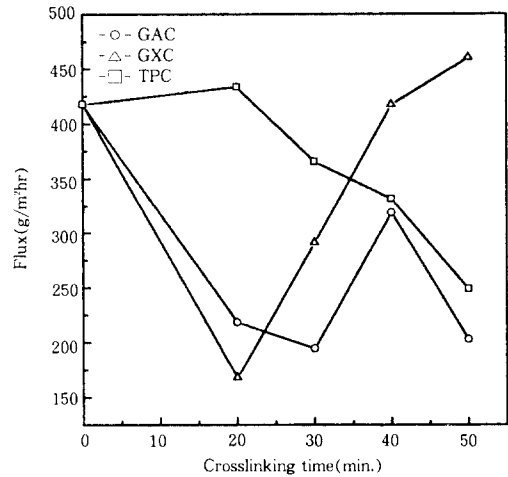


Fig. 7. Effect of crosslinking agents on flux of surface crosslinked chitosan composite membrane in the separation of ethanol-water mixture at 75°C (Feed : 95wt% aqueous ethanol).

경우보다 에탄올의 경우에 그 증가율이 더욱 커지게 되어서 선택도의 감소를 가져오게 된다. 미가교키토산의 경우 실온에서는 선택도가 22,000으로서 매우 높은 값을 나타내었으나, 2시간 이후에는 경시변화를 나타내는 것을 관찰하였다. 이러한 경시변화로부터 키토산막의 경우 가교가 필요함을 알 수가 있으며, 디알데히드를 이용하여 키토산을 가교 경시변화가 나타나지 않는 복합막을 제조할 수 있었다.

### 3. 3. 2. 가교제 종류에 따른 투과증발성능

여러가지 디알데히드로 가교한 키토산 복합막들의 투과증발결과를 Fig. 6, 7에 나타내었다. 테레프탈알데히드로 가교한 복합막의 경우 방향족을 포함하고 있기 때문에 딱딱하고 부러지기 쉬운 막이 제조되었으며, 글리옥살로 가교한 경우에도 글리옥살의 짧은 사슬길이에 의하여 가교사슬의 유동성이 적어서 역시 딱딱하고 부러지기 쉬운 막이 제조되었다. 글루탈알데히드의 경우 사슬의 유연성이 테레프탈알데히드나 글리옥살에 비해서 상대적으로 좋기 때문에 가교후에도 어느정도 유연한 막을 얻을 수 있었다.

선택도를 살펴보면 테레프탈알데히드와 글리옥살의 경우 가교시간에 따라서 값의 변화가 크게 나타나지 않았으며, 글루탈알데히드의 경우 가교시간이 증가함

에 따라서 선택도가 점차로 증가하는 경향을 관찰할 수 있었다. 이는 글루탈알데히드로 가교를 하는 경우 가교가 원활하게 일어난다는 것으로 볼 수 있으며, 글리옥살이나 테레프탈알데히드의 경우 사슬의 경직성으로 인하여 가교가 원활하게 일어나지 않는다고 볼 수 있다. 투과유량에 있어서 테레프탈알데히드는 가교시간이 증가함에 따라서 20분 이후부터 감소하는 경향을 나타내는데 이는 가교가 일어남에 따라서 방향족의 도입이 나타나게 되어서 투과되는 분자들의 확산이 방해받기 때문이라고 생각되어진다. 또한 글루탈알데히드의 경우도 가교가 진행됨에 따라서 투과유량이 감소하는 것은 물이나 에탄올 분자들이 투과될 수 있는 자유체적이 감소하기 때문이라고 생각되어진다. 그러나 글리옥살의 경우 가교시간이 증가함에 따라서 투과유량이 증가하는 경향을 나타내는데 이는 가교가 진행되면서 키토산의 결정구조를 파괴하기 때문이라고 보여진다. 글리옥살의 경우 테레프탈알데히드나 글루탈알데히드에 비해서 분자의 크기가 작기 때문에 가교효과가 높게 나타나나 그 결과 결정성의 파괴로 투과유량의 증가를 가져오게 되는 것으로 생각된다.

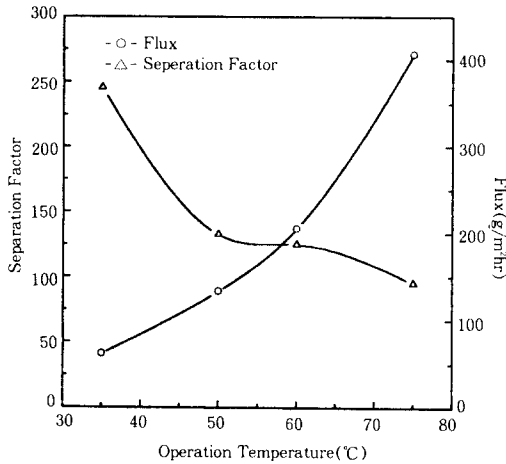


Fig. 8. Effect of operation temperature on pervaporation of surface crosslinked chitosan composite membrane in the separation of ethanol-water mixture at 75°C (Feed : 95wt% aqueous ethanol).

### 3. 3. 3. 가교조건에 따른 투과증발성능

디알데히드중에서 가교조건을 최적화할 수 있는 것으로 글루탈알데히드를 생각할 수 있었으며, 이러한 글루탈알데히드를 이용하는 경우의 가교조건에 따른 투과증발결과를 Fig. 8, 9에 나타내었다.

Fig. 8에서 보여지듯이 조작온도를 35°C에서 75°C로 증가시키에 따라서 투과유량은 증가하고, 선택도는 감소하는 결과를 나타내었으며, 이는 미가교키토산과 같은 경향을 나타내는 것이다. 그러나 글루탈알데히드로 가교한 복합막의 경우 미가교키토산의 경우처럼 경시변화를 나타내지는 않았다.

Fig. 9에서 글루탈알데히드 용액을 가교제로 하여 가교시간 변화에 따른 투과증발결과를 관찰할 수 있다. 가교시간의 증가에 따라서 선택도는 증가하다가 감소하는 경향을 나타내며, 투과유량은 가교시간의 증가에 따라서 계속 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 현상이 나타나는 것은 가교제의 알데히드기와 키토산의  $\text{NH}_2$ 기가 Schiff's base를 형성하며 주사슬간에 가교가 일어나 가교시간이 증가함에 따라서 키토산의 자유체적을 점차적으로 감소시킴으로써 선택도는 증가하고 투과유량은 감소하게 되기 때문으로 보여진다. 그러나 가교를 장시간 진행시키는 경우 키토산의 free  $\text{NH}_2$ 기가 가교반응에 또는 free 알데히드의 생성에 관여하게 되어 그 수가 감소하게 됨으로

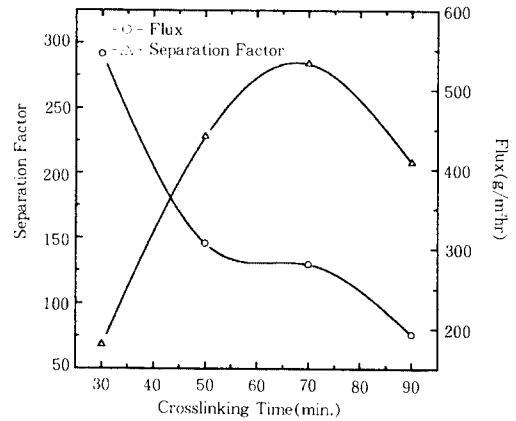


Fig. 9. Effect of crosslinking time on pervaporation of surface crosslinked chitosan composite membrane in the separation of ethanol-water mixture at 75°C (Feed : 95wt% aqueous ethanol).

써 키토산의 친수성이 감소하게 되기 때문으로 생각되어진다.

## 4. 결 론

키토산용액과 다공성 폴리술폰 한외여과막을 이용하여 투과증발용 키토산 복합막을 제조하였다. 키토산복합막의 경우 가교제를 사용하지 않고 사용할 경우 경시변화를 일으키는 것을 알 수 있었으며, 가교제를 사용하여 화학적인 가교를 일으키는 경우 경시적인 변화를 일으키지 않음과 동시에 선택도의 증가를 가져오는 것을 확인하였다.

다양한 가교제를 사용하여 키토산복합막을 표면가교하는 경우 가교제의 사슬이 어느정도 유동성을 지니고 있는 글루탈알데히드가 가장 좋은 투과성능을 나타내었으며, 가교시간이 증가함에 따라서 선택도는 점차적으로 증가하다가 감소하여 최적치를 나타내고, 투과유량은 점차 감소하였다.

또한 디글루탈알데히드를 이용하여 화학적으로 키토산 복합막을 표면가교하는 경우 열처를 해주면 가교가 더욱 진행되어서 키토산의 자유체적 감소에 따른 선택도의 증가가 나타난다. 그러나 과도하게 열처리를 하게 되면 결정성의 파괴가 나타나 선택도가 감소하고 투과유량이 증가하게 된다.

### 감사의 글

본 연구는 통상산업부 에너지자원기술개발지원센터 에너지절약기술과제의 지원으로 수행되었기에 감사드립니다.

### 참고 문헌

1. Robert Y. M. Huang, Pervaporation Membrane Separation Processes, Elsevier, 1991.
2. R. C. Binning, R. J. Lee, J. F. Jenning and E. C. Martin, *Ind. Eng. Chem.*, **53**, 45(1961).
3. R. J. Lee, U. S. Pat., 2984623(1961).
4. Neel et al., U. S. Pat., 5334314 (1994).
5. R. S. Werbowyi and D. G. Gray, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.*, **34**, 97(1976).
6. G. R. Mitchell, W. Guo and F. J. Davis, *Polymer*, **33**, 68(1992).
7. G. Biagini, R. A. A. Muzzarelli, R. Giardino and C. Castaldini, *Advances in Chitin and Chitosan*, 16(1992).
8. P. C. Berscht, B. Nies and A. Liebendorfer, *J. Mater. Sci.:Mater. in Med.*, **6**, 201(1995).
9. 이영무, 김선정, 대한민국특허 출원 제 93-16260호
10. Y. M. Lee, S. Y. Nam and J. H. Kim, *Polymer Bulletin*, **29**, 423(1992).
11. J. H. Kim, J. Y. Kim, Y. M. Lee and K. Y. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 1823(1992).
12. B. K. Oh, C. K. Park and Y. M. Lee, *Polymer Bulletin*, **31**, 723(1993).
13. Y. M. Lee and E. M. Shin, *J. Membr. Sci.*, **64**, 145(1991).
14. J. W. Baek, E. M. Shin and Y. M. Lee, *Polymer (Korea)*, **14**, 273(1990).
15. Y. M. Lee and E. M. Shin, *Polymer(Korea)*, **15**, 182(1991).
16. Y. M. Lee and E. M. Shin, *Polymer(Korea)*, **15**, 497(1991).
17. Y. M. Lee and E. M. Shin, *Die Angewandte Makromol. Chem.*, **192**(NOV), 169 (1991).
18. 이영무, 대한민국 특허공보 제 3075호
19. 오부근, 하성룡, 하상태, 이영무, 멤브레인, **4**, 57 (1994).
20. T. Q. Nguyen, R. Gref, A. Essamri and J. Neel, *Maku*, **17**, 247(1992).
21. T. Uragami, T. Matsuda, H. Okuno and T. Miyata, *J. Membr. Sci.*, **88**, 243 (1994).
22. Z. Ping, Q. T. Nguyen, A. Essamri and J. Neel, *Polymers for Advanced Technologies*, **5**, 320 (1994).
23. T. Uragami and K. Takigawa, *Polymer*, **31**, 668 (1990).