멤브레인(Membrane Journal)
Vol.6, No.4, December, 1996, 242-249

가교키토산 복합막을 통한 알콜수용액의 탈수
II. 변성 키토산 복합막을 통한 에탄올의 탈수

이 영 무†·남 상 용·유 제 강*·류 경 옥*

한양대학교 공과대학 공업화학과, *화학공학과
(1996년 10월 8일 접수, 1996년 12월 2일 채택)

Dehydration of Alcohol Solutions Through Crosslinked Chitosan Composite Membranes
II. Dehydration of Ethanol Solution Through Modified Chitosan Composite Membranes

Young Moo Lee†, Sang Yong Nam, Je Kang Yoo*, and Kyong Ok Yoo*

Dept. of Industrial Chemistry, *Dept. of Chemical Engineering, College of Engineering,
Hanyang University, Seoul 133-791, Korea
(Received October 8, 1996, Accepted December 2, 1996)

요 약: 물/에탄올 수용액에 대한 투과증발특성을 개선하기 위하여 키토산을 이용하여 키토산/폴리비닐알콜 블렌드, 인산화 키토산 복합막을 제조하였다. 키토산과 폴리비닐알콜은 조성을 변화시키면서 블렌드를 얻을 수 있었으며, 글루탈알데히드를 이용하여 가교 방법과 조건을 변화시켜서 가교된 키토산/폴리비닐알콜 복합막을 제조하였다. 가교 농도와 가교시간이 증가할수록 선택도는 증가하였으며 투과유량은 감소하였다. 글루탈알데히드를 가교제로서 키토산용액에 직접 첨가한 경우가 표면만을 가교한 경우보다 우수한 투과증발 성능을 나타내었다.또한 인산화반응을 통하여 반응시간에 따라서 인산화도가 조절된 인산화 키토산을 얻었으며 이를 이용하여 인산화키토산 복합막을 제조하였다. 반응시간이 증가할수록 인함량이 증가하였으며 더불어 인산기의 도입에 따른 친수성의 증가로 선택도의 증가가 나타났다.

Abstract: To improve pervaporation performance of water/ethanol mixtures, chitosan/poly(vinyl alcohol) blended and phosphorylated chitosan composite membranes were prepared. Chitosan/poly(vinyl alcohol) blends were prepared with various blend ratios and then crosslinked with glutaraldehyde by two methods. With increasing crosslinking agent content and crosslinking times separation factor increased and permeate flux decreased. Separation factor of the membrane which contains glutaraldehyde as a crosslinking agent was higher than that of the membrane surface crosslinked. Phosphorylated chitosan was prepared with various reaction times and composite membrane was prepared. As reaction times increased, the separation factor increased with high affinity for water.

1. 서 론

키토산은 셀룰로오즈와 비슷한 구조식을 지니는 천연계에서 얻을 수 있는 친수성고분자로서 필름 형성능, 기계적 강도, 친수성, 인체적합성, 친수성등이 우수하여 분리막 소재, 봉합사, 흡착제, 건강음료, 인공피부, 약물전달시스템의 캐리어로서 널리 이용이 되고 있는 물질이다. 특히 키틴의 탈아세틸화물인 까닭

으로 탈아세틸화도의 조절이 가능하며 탈아세틸화도에 따라서 물성의 변화를 가져오기 때문에 이에 따른 응용범위가 매우 넓다고 알려져 있다. 키토산은 분자 쇄내에 아민기와 수산기를 포함하고 있기 때문에 친수성이 매우 뛰어나며, 키틴에 비해서 용해도가 매우 뛰어나다. 이러한 친수성과 용해도의 향상된 특성을 이용하여 투과증발막의 재료로서 계속된 연구가 진행이 되어 왔으며[1-5], 특히 물과 유기물의 혼합액으로부터 물을 선택적으로 제거해야하는 탈수공정에 적합한 재료로 확인이 된 바 있다. 전보[6]에서 보고한 바와 같이 화학적으로 가교된 키토산은 물/에탄올 수용액에 대해서 우수한 탈수성능을 나타내었으며, 물/이소프로판올[7], 물/디메틸포름아미드, 메탄올/MTBE (Methyl t-butyl ether)[8] 등의 분리에도 우수한 성능을 나타낸다고 보고된 바 있다.

투과증발은 두 가지의 액 또는 그 이상의 액상으로 이루어진 액체혼합물로부터 한가지의 상을 우세하게 제거 또는 농축하는 공정이며, 이 공정의 기본적인 메카니즘은 수착(Sorption)과 확산으로 이루어져 있다. 투과증발은 현재까지 주로 물과 유기물의 분리에 초점을 맞추어 발전이 되어 왔으며, 독일의 GFT사에서는 물과 알콜류의 분리에 특히 우수한 성능을 나타내는 가교 PVA 복합막을 상용화하여 세계적으로 보급을 시킨바 있다. 투과증발을 상업적으로 발전시키기 위해서 많은 연구자들이 개선하고자 하였던 바는 우수한 선택도와 향상된 투과유량이었으며, 이러한 관점에서 우수한 선택도를 얻기 위해서 고무상이나 비정질고분자보다는 친수성의 결정성 고분자에서 막재료를 선택하고자 하였으며, 투과유량의 개선을 위해서 친수성과 소수성의 비율을 블렌드[9, 10], 공중합[11], 가교[12, 13] 등을 통해서 변화시키기도 하였다. 그렇지만 우수한 선택도를 지니는 결정성 고분자의 선택하에서 투과유량을 개선하고자 하는 노력이 계속되었으며, 이러한 요구에 맞추어서 개발이 된 것이 복합막 구조이다. 복합막은 투과유량의 증가를 위해서 막두께를 감소하고자 하는 노력에서 비롯되어 개발이 되었으며, 감압상태에서 얇은 두께의 활성층의 기계적강도를 유지하기 위하여 다공성의 한외여과막 등을 이용하여 그 위에 캐스팅하거나 플라즈마 등을 이용하여 중합시키는 방법 등으로 제조하고 있다[14]. 일반적으로 지지체로 사용이 되는 한외여과막은 주로 폴리술폰, 폴리에테르술폰 또는 폴리아크릴로니트릴막 등이 사용이 되고 있으며 접착력 등을 개선하기 위하여 친수성으로 개질된 한외여과막 등을 사용하기도 한다.

폴리비닐알콜은 친수성이 우수하고 기계적물성이 뛰어난 고분자로서 생체재료[15,16] 또는 접착제[17] 등의 용도에 널리 사용이 되고 있다. 특히 탈수용 투과증발막의 재료로도 응용이 널리 되고 있으며 막 형성능이 뛰어나다. 키토산은 투과증발막 재료로서 우수한 성능을 나타내지만 결정성 고분자이며 팽윤 시의 기계적 강도가 저하되기 때문에 가교 또는 블렌드 등으로 물성을 개량할 수 있다. 본인[18] 등은 폴리비닐알콜과 키토산을 블렌드하여 글루탈알데히드로 가교한 막을 이용하여 수팽윤성과 기계적 강도를 측정하여 의료용 재료로서 가능성을 검토하여 보았으며, 또한 폴리비닐알콜과 키토산 블렌드를 이용하여 평막을 제조 그 특성을 관찰하여 보았고 우수한 투과증발성능을 얻을 수 있었다[19]. 본 실험실에서는 키토산의 뛰어난 반응성을 이용하여 키토산에 carboxymethyl, carboxyethyl, cyanoethyl, amidoxime [3], sulfonyl기[4] 등의 이온기나 친수성기를 도입함으로써 선택도를 증가시키는 연구를 행해왔다. 또한 인산기를 도입함으로써 선택도의 증가가 나타나는 것을 보고한 바 있다[5].

본 연구에서는 키토산의 선택도를 증가시키기 위하여 두 가지 방법으로 키토산을 개질하였다. 먼저 키토산을 폴리비닐알콜의 블렌드를 제조하고 이를 이용하여 복합막을 제조하여 투과성능을 관찰하여 보았다. 제조된 복합막을 글루탈알데히드를 혼합하거나 표면처리하여 가교하였으며 블렌드비율과 가교조건에 따른 특성을 관찰하였다. 또한 인산화 키토산을 반응시간을 조절하여 제조한 후 복합막을 제조하여 투과증발성능을 관찰하여 보았다.

2. 실 험

2. 1. 시약 및 재료

키토산은 신일본화학사의 상품명 Chitosan-LC인 탈아세틸화도가 76%인 산업용등급을 사용하였다. 키토산과 블렌드하기 위하여 사용한 폴리비닐알콜은 Shinetsu사의 검화도 99.9%, 중합도 2,500, 평균분자량이 약 110,000인 제품을 구입하여 사용하였다. 키토산을 용해하기 위한 용매인 초산(Junsei Chemical), 가교용액을 제조하기 위한 메탄올(Duksan Chemical)은 시약급을 그대로 사용하였으며, 2차 증류수를

사용하여 가교용액과 키토산 용액을 제조하였다. 키토산을 인산화하기 위하여 필요한 요소, DMF(Dimethylformamide)는 Duksan Chemical로부터 인산은 Aldrich chemical로부터 각각 시약급을 구입하여 사용하였다. 변성 키토산 복합막의 지지체로 사용한 다공성 폴리술폰 한외여과막(분획분자량 5,000, 순수투과성능 35L/hr m^2 (Kg/cm^2)은 미국의 Fluid System사로부터 구입하여 사용하였다.

2.2. 키토산/폴리비닐알콜 블렌드의 제조

키토산은 초산수용액에 1.5중량비율로 용해하고, 폴리비닐알콜은 80℃에서 초순수에 1.5중량비율로 용해시킨 후 상온으로 냉각하여 각각의 용액을 제조하였다. 제조된 키토산과 폴리비닐알콜 용액을 폴리비닐알콜의 조성을 중량비가 30%에서 70%까지 변화시키면서 혼합하고, 혼합용액을 24시간 교반한 후 불용물을 제거하기 위하여 유리필터로 거른 후 최종의 키토산/폴리비닐알콜 블렌드를 얻었다.

2.3. 인산화 키토산의 제조

반응조에 2g의 100% 인산과 100g의 요소를 200ml DMF에 녹이고 키토산 분말을 첨가하여 반응시켰다. 이 경우 요소는 반응촉진제로서 반응매체에 첨가시켰다. 반응은 70℃ 에서 10분에서 40분동안 변화시키면서 조절하였다. 인산화된 키토산용액을 아세톤에 침적시킨 후 인산화된 키토산을 석출시키고, 이를 유리필터로 거른 후 충분히 세척하여 50℃ 오븐에서 24시간 이상 건조하여 인산화된 키토산 분말을 제조하였다.

2.4. 변성키토산 복합막의 제조

폴리술폰 한외여과막을 지지체로 하여 변성키토산 용액을 지지체위에 코팅하는 방식으로 복합막을 제조하였다. 복합막을 제조하기 위하여 사용한 자동캐스팅장치는 자체 제작하여 사용하였다. 캐스팅 된 막은 60℃의 오븐에서 48시간 건조하여 복합막을 얻었으며, 제조된 키토산 복합막을 30℃의 글루탈알데히드 가교조에 일정시간 침지하여 가교 키토산 복합막을 제조하였다. 키토산/폴리비닐알콜 블렌드는 가교정도를 조절하기 위하여 글루탈알데히드 수용액을 일정량 첨가하거나 가교되지 않은 복합막을 가교조에 침지하는 방법으로 제조하였다. 인산화키토산막은 글루탈알데히드 가교제에서 일정시간동안 가교하여 사용하였다.

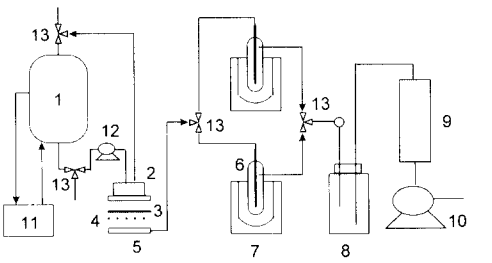

Fig. 1. Diagram of pervaporation apparatus. 1 : Feed tank, 2 : feed side of cell, 3 : membrane, 4 : porous steel, 5 : permeate side of cell, 6 : cold trap, 7 : liquid nitrogen container, 8 : buffer tank, 9 : drying column, 10 : vacuum pump, 11 : propylene glycol tank, 12 : pump for feed circulation, 13 : three way valves.

다. 지지체로 사용한 폴리술폰 한외여과막은 Fluid System사로부터 구입하여 사용하였으며, 사용한 한외여과막의 순수성능은 분획분자량 5,000, 순수투과성능 35L/hr m^2 (Kg/cm^2)이었다.

2.5. 투과증발실험

Fig. 1에서 보는 바와 같이 본 실험에 사용한 투과증발장치는 투과증발분리셀, 연결관, 압력계, 감압펌프, 공급액 공급 장치 및 항온장치로 구성된다. 공급액과 접촉하는 유효막면적은 25.58cm^2이며 막하부층의 압력은 투과추진력을 일정하게 유지하기 위해 5 torr 이하로 유지하였다. 투과물에 대한 분석은 Shimadzu사의 GC-14B 가스크로마토그래피를 사용하였다. 선택도 a는 다음과 같은 관계로부터 구하였다.

$$\alpha = \frac{Y_1/Y_2}{X_1/X_2}$$

여기서 Y_i는 투과물의 중량분율이고, X_i는 공급액의 중량분율이다. 1은 물을, 2는 에탄올을 뜻한다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 키토산/폴리비닐알콜 블렌드 복합막의 특성

키토산과 폴리비닐알콜은 모두 친수성 고분자로서 고분자의 주쇄에 각각 수산기와 아민기를 가지고 있기 때문에 수소결합 등이 작용할 수 있으며 이러한 이차간력 등으로 인하여 키토산과 폴리비닐알콜은 서

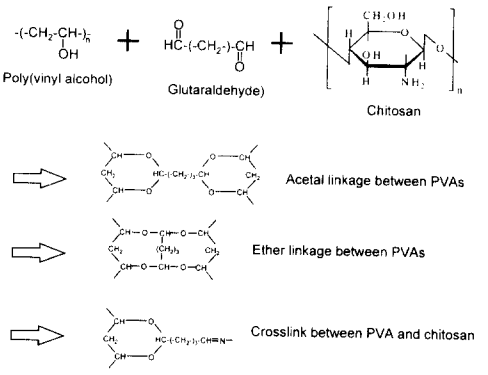

Fig. 2. Representative crosslinking mechanism of chitosan and poly(vinyl alcohol) blend membrane.

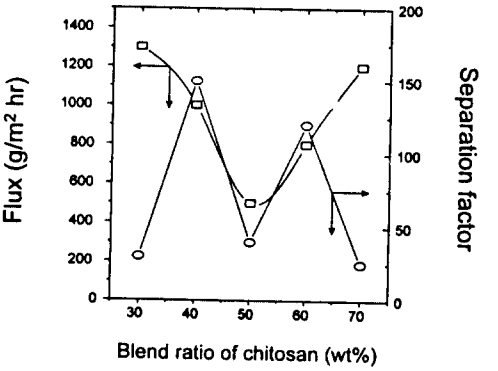

Fig. 3. Effect of blend ratio on pervaporation of water/ethanol mixture through chitosan/poly(vinyl alcohol) blend composite membranes.

로 혼합이 용이하게 일어난다. 그러나 물에 대한 팽윤도가 뛰어나기 때문에 수팽윤시의 기계적물성이 저하되는 단점이 있으므로 가교 등을 통하여 물성을 개량할 수 있다. 또한 가교가 이루어지지 않은 경우 물에 의한 흡착과 팽윤 등으로 투과증발공정중 공급액중의 물의 농도가 높아지는 경우 가소화효과 등이 급격하게 일어날 수 있고 기계적 강도가 저하되어 막의 손상이 나타날 수 있으므로 투과증발의 재료로 사용되는 경우 전술한 이유와 함께 선택도의 증가를 목적으로 가교가 이루어지어야 한다. 본 연구에서는 글루탈 알데히드를 이용하여 키토산과 폴리비닐알콜을 가교하였으며 가교제는 키토산 주사슬과 폴리비닐알콜 주사슬 사이뿐만 아니라 두 사슬간에도 가교를 일으키므로 보다 우수한 가교효과와 더불어 우수한 물성을 기대할 수 있다[18]. 키토산과 폴리비닐알콜의 가교메카니즘은 Fig. 2에 나타내었다. 폴리비닐알콜의 경우 아세탈과 에테르 결합을 통하여 가교가 이루어지며 키토산의 경우 아민기와 반응하여 Schiff 염기를 형성한다. 일반적으로 키토산이나 폴리비닐알콜의 가교는 글루탈알데히드 용액을 일정량 고분자 용액에 첨가한 후 같이 캐스팅함으로써 이루어지게 되는데 본 연구에서는 이 방법외에 전보에서 실시한바와 같이 글루탈알데히드 용액에 복합막을 일정시간 침지하는 방식으로 표면만이 효율적으로 가교된 막을 제조하였다.

3. 1. 1. 블렌드비율에 따른 투과증발특성

키토산에 폴리비닐알콜을 중량비를 30%에서 70%까지 변화시키면서 제조한 키토산/폴리비닐알콜 블렌드에 대한 투과증발특성을 Fig. 3에 나타내었다. 각각의 블렌드는 가교가 되지 않은 상태이며 공급액중의 에탄올의 농도는 95중량%를 유지하였다. 키토산과 폴리비닐알콜의 특성과 기계적물성에 대한 보고[19]에 의하면 폴리비닐알콜의 비율이 40중량%와 60중량%에서 우수한 기계적 물성을 나타내며 50중량%에서 결정성의 파괴가 나타난다. 또한 수팽윤도에 의한 결과를 보면 전체적인 조성에서 우수한 수팽윤도를 나타내지만 폴리비닐알콜의 비율이 50중량%인 지점에서 가장 최소치를 나타내었다. Fig. 3에서 보면 폴리비닐알콜의 조성이 30중량%에서 70중량%로 변화하는 동안 투과유량이 감소하다 다시 증가하는 경향을 나타내며 50중량%에서 가장 낮은 값을 나타낸다. 이는 키토산/폴리비닐알콜 블렌드막의 팽윤도 거동과 유사하며, 키토산/폴리비닐알콜 블렌드막은 조성에 따라서 물에 대한 친화성이 변화하고 결정성의 파괴에도 기인[19]한다는 것을 뜻한다. 특히 40중량%와 60중량%에서 우수한 선택도와 함께 투과유량의 증가가 나타나는 것은 이 비율에서 키토산과 폴리비닐알콜간의 수소결합력이 극대화되기 때문에 이 부분을 통한 물에 대한 친화성의 증가와 물의 투과의 용이함이 나타나기 때문이라고 보여진다. 특히 투과유량과 선택도의 곱으로 나타내어지는 투과선택도(permselectivity)는 폴리비닐알콜의 조성이 60중량%일때 가장 우수한 것으로 나타났으며 이 조성에서의 가교정도에 따른 투과증발특성을 관찰하였다.

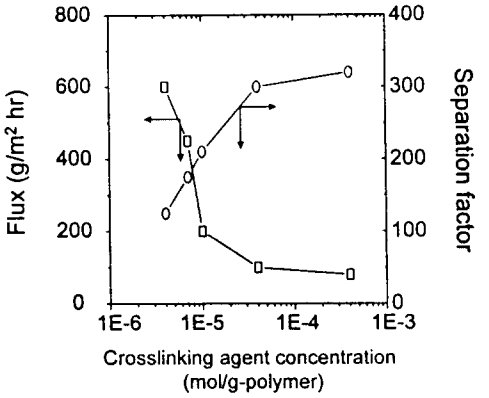

Fig. 4. Effect of crosslinking agent concentrations on pervaporation of water/ethanol mixture through chitosan/poly(vinyl alcohol) blend (4:6) composite membranes.

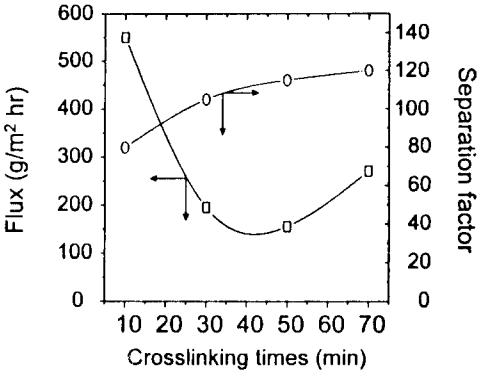

Fig. 5. Effect of crosslinking times on pervaporation of water/ethanol mixture through chitosan/poly(vinyl alcohol) blend (4:6) composite membranes.

3.1.2. 가교제농도에 따른 투과증발성능

Fig. 4에 키토산과 폴리비닐알콜의 조성이 4:6인 막에 대한 가교제 첨가농도에 따른 투과증발성능을 나타내었다. 가교제의 농도는 4×10^{-1} mol/g-polymer 부터 4×10^{-4} mol/g-polymer 까지 변화시켰으며 조작온도는 75℃, 공급액의 농도는 95중량%로 일정하게 유지하였다. 가교제의 농도가 증가할수록 선택도는 증가하지만 투과유량의 감소가 급격하게 나타난다. 이는 가교제의 농도가 증가할수록 키토산과 폴리비닐알콜 주사슬이 가교제에 의해서 운동성이 저하되고 이에 따라서 자유체적이 감소하기 때문이다. 또한 가교가 진행될수록 키토산이나 폴리비닐알콜 주사슬 중의 아민기나 수산기같은 친수성을 띄게하는 기능성기들이 감소하게 되며 이로 인해서 물에 대한 친화도가 약간은 감소하게 된다. 그렇지만 자유체적의 감소와 더불어 물분자와 에탄올 분자에 대한 확산이 지장을 받게되며 이로 인해서 보다 크기가 작은 물분자보다 에탄올 분자가 더욱 큰 영향을 받게되면서 선택도의 증가가 나타나게 되는 것이다. 가교제의 농도가 7×10^{-1} mol/g-polymer에서 가장 우수한 투과선택도(선택도 175, 투과유량 450g/m² hr)를 나타내는 것을 알 수 있었다.

3.1.3. 표면가교 시간에 따른 투과증발성능

글루탈알데히드를 고분자용액에 첨가하여 혼합한 후 캐스팅하여 제조하는 경우에는 고분자용액의 급격한 점도의 증가로 인하여 캐스팅시 가교제를 첨가후 빠른 시간안에 캐스팅을 해야만 하는 단점이 있다. 효율적으로 가교정도를 조절할 수 있는 장점이 있는 반면 캐스팅시의 문제점으로 인하여 가교를 효율적으로 개선하기 위하여 복합막의 표면만을 가교하여 활성층의 두께를 최소화하고 고분자의 자유체적을 최대화하는 방법을 실시하였다. 0.01중량%의 글루탈알데히드 수용액에 제조한 키토산/폴리비닐알콜 블랜드 복합막을 10분에서 70분으로 침지시간 즉 가교시간을 변화시키면서 투과증발특성을 관찰하였다. Fig. 5에 표면가교 키토산/폴리비닐알콜 복합막의 투과증발성능을 나타내었다. 가교시간이 증가할수록 선택도는 증가하고 투과유량은 감소하는 경향을 나타내고 있으며, 이는 가교제를 첨가한 경우와 비슷한 경향이었다. 가교시간을 변화시킨 경우 가교제를 첨가한 경우보다 전체적으로 선택도가 낮았으나 투과유량의 갑작스런 감소는 나타나지 않고 점차 감소하는 경향을 나타내었다.

3.2. 인산화키토산 복합막의 특성

3.2.1. 인산화키토산의 제조

Fig. 6에 인산화키토산의 제조 메카니즘을 나타내었다. 일반적으로 셀룰로오즈의 경우 6번 탄소의 수산기에서 인산과 반응이 주로 일어나서 인산염이 형성이 된다[20-22]. 키토산의 경우 셀룰로오즈와 비슷한 구조를 가지기 때문에 글루코사민 단위의 6번 탄소의 수산기와 반응이 가능하며 이에 대한 자세한

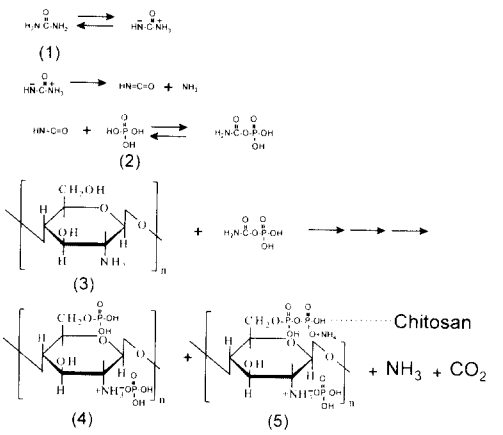

Fig. 6. Representative mechanism for the preparation of phosphorylated chitosan membrane (4 and 5) from the reaction of chitosan (3) with orthophosphoric acid (2) and urea(1).

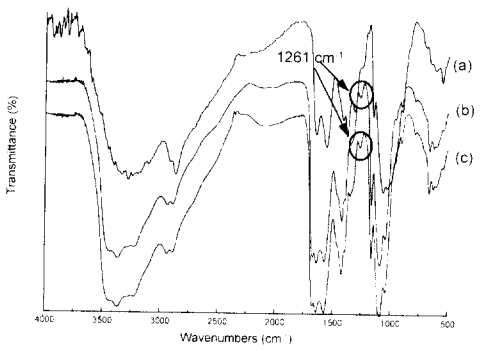

Fig. 7. IR spectra for (a) chitosan, (b) and (c) phosphorylated chitosan membranes reacted during 20 and 30 minutes, respectively.

메카니즘은 Fig. 6에 나타나 있다. 반응의 초기에는 막의 6번 탄소에서 인산기가 주로 형성이 되며 반응이 점차 진행될수록 인산기 함량은 점차 증가한다. 인산염은 이량체, 삼량체 등으로 반응이 계속 진행이 되어서 점차 사슬이 증가할 수 있으며, 이 반응으로 인하여 키토산 사슬간에 가교가 이루어지는 것과 같은 효과를 가져오게 되고 이온기의 함량이 점차 증가하게 된다[5]. Fig. 7에 반응시간에 따른 키토산과 인산화 키토산의 IR spectra를 나타내었다. 1261cm⁻¹에서 나타나는 P=O에 신축진동에 의한 피크가 키토산에서는 나타나지 않지만 반응시간이 증가할수록 나타나는 것으로 인산화가 이루어진 것을 확인할 수 있다.

Table 1. 반응시간에 따른 인산화키토산의 인함량

반응시간 (분)	인 함량 (mg/m²)
10	39.2
20	42.5
30	56.0

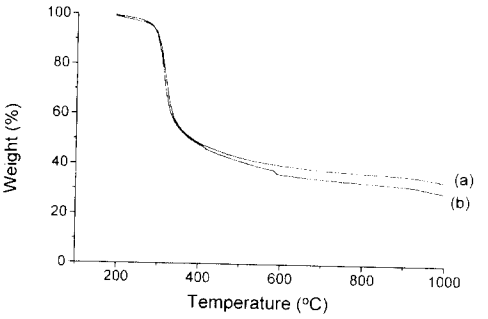

Fig. 8. TGA thermograms of phosphorylated chitosan membranes. (a) membranes reacted during 30 minutes which has 33.16% residues, (b) membranes reacted during 20 minutes which has 28.67% residues.

Table 1에 인산화키토산막의 반응시간에 따른 인함량을 나타내었다. 인산기함량을 측정하기 위해서 시간에 따라서 제조된 인산화키토산을 소형도가니를 이용하여 연소시킨 후 남은 잔류물을 적정하여 결정하였다. 반응시간이 증가할수록 인함량은 39.2mg/m²에서 56mg/m²으로 증가하는 것을 볼 수 있다.

3.2.2. 인산화 키토산의 열분석

Fig. 8에 인산화 키토산에 대한 열중량감소법에 의한 열분석 결과를 나타내었다. 키토산에 도입된 인산기는 고온에서 탄소처럼 분해가 원활하게 일어나지 않고 증발이 잘 되지를 않기 때문에 열중량감소법을 이용하여 잔류물의 함유량을 비교하면 인산기의 도입정도를 비교할 수 있다. Fig. 8에서 보여지듯이 인산화 반응시간이 긴 경우에 1,000℃ 에서의 잔유물이 더 많은 것을 알 수 있으며, 이로서 반응시간이 길수록 인산기가 더욱 많이 도입된다는 것을 확인할 수 있었다. 또한 시차주사열량계 측정결과 인산화키토산의 유리전이온도가 170℃에서 190℃ 사이에서 나타나는 것을 관찰할 수 있었으며, 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다.

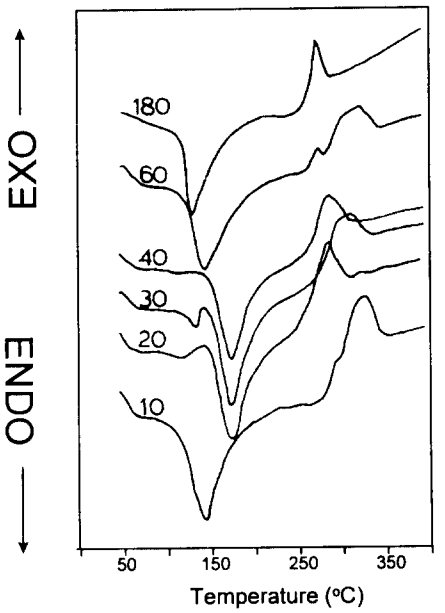

Fig. 9. DSC thermograms of phosphorylated chitosan membranes. Numbers on the figures indicate the duration of reaction (min).

3.2.3. 인산화키토산의 투과증발분리

Fig. 10에 인산화키토산의 투과증발분리 결과를 나타내었다. 반응시간이 증가할수록 인함량이 증가하였으며 이에 의한 친수성의 향상으로 선택도가 증가하고 선택도는 다소 감소하는 것을 볼 수 있다. 선택도의 증가는 인산화키토산막의 물에 대한 친화도가 인산기의 도입에 의하여 증가하였기 때문에 나타난다고 볼 수 있다. 또한 투과유량은 인산기의 도입으로 키토산 주사슬의 가교효과에 의한 자유체적으로 감소가 나타나지만 비교적 크기가 큰 인산기의 도입으로 인한 사슬간의 거리가 늘어나는 것으로 인하여 상쇄되는 점이 나타나서 큰 감소가 나타나지 않는 것으로 생각되어진다. Fig. 10에서 보았을 때 반응시간이 20분일 때 가장 적절한 투과증발특성을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

키토산의 선택도를 증가시키기 위하여 키토산/폴리비닐알콜 블렌드와 인산화 키토산을 제조하였다. 투과유량의 증가를 위하여 활성층의 두께를 최소화할 수 있는 형태인 복합막을 제조하여 물/에탄올 혼합액에 대한 탈수 투과증발 특성을 관찰하였다.

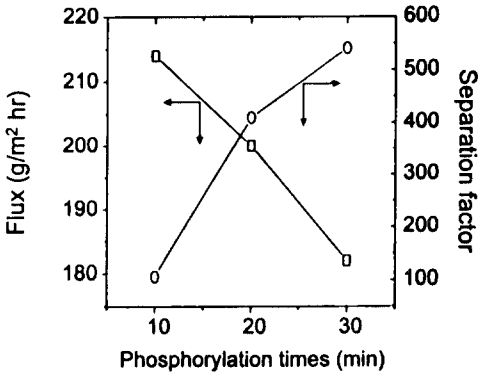

Fig. 10. Effect of phosphorylation times on pervaporation of water/ethanol mixture through phosphorylated chitosan composite membranes.

키토산/폴리비닐알콜 블렌드 복합막은 키토산과 폴리비닐알콜의 조성이 4:6인 경우 가장 우수한 특성을 나타내었으며, 가교제를 고분자용액에 첨가하는 경우가 표면만을 가교하는 경우보다 우수한 투과성능을 나타내었다. 가교제의 농도가 7×10^{-3}mol/g-polymer인 경우 투과유량 450g/m² hr, 선택도 175를 나타내었다.

인산화키토산은 반응시간을 변화시키면서 제조하였으며 반응시간에 따라서 인함량이 39.2mg/m²에서 56.0mg/m²으로 나타났다. 반응시간이 증가할수록 선택도는 증가하고 투과유량은 감소하는 경향을 나타내었으며, 반응시간이 30분일 경우 선택도 541, 투과유량 182g/m²hr을 나타내었다.

감 사

본 연구는 통상산업부 에너지자원기술센타(RaCER)의 에너지절약 연구기술개발 자금의 지원으로 연구되었기에 감사드립니다. 본 연구에 참여한 남상용은 한양대학교 신소재공정공학원의 장학지원에 대해 감사드립니다.

References

1. Y. M. Lee, E. M. Shin, and K. S. Yang, *Polymer*

(Korea), **15**(2), 182-189(1991).
2. Y. M. Lee, *Desalination*, **90**, 277-290(1993).
3. Y. M. Lee, E. M. Shin, and S. T. Noh, *Angrew. Macromol. Chem.*, **192**, 169-181(1991).
4. Y. M. Lee, E. M. Shin, and C. N. Chung, *Polymer(Korea)*, **15**(4), 497-500(1991).
5. Y. M. Lee and E. M. Shin, *J. Memb. Sci.*, **64**, 145-152(1991).
6. 이영무, 남상용, 오부근, 이병렬, 우동진, 이규현, 원장묵, 하백현, 멤브레인, **6**(1), 37-43(1996).
7. Y. M. Lee, S. Y. Nam and D. J. Woo, J. Memb. Sci., submitted for publication.
8. 우동진, 남상용, 이영무, 추계 막학회 발표, 82-83(1996).
9. Q. T. Nguyen, L. L. Blanc, and J. Neel, *J. Memb. Sci.*, **22**, 245(1985).
10. Y. Maeda and D. R. Paul, *Polymer*, **26**, 2055 (1985).
11. P. Aptel, J. Cuny, J. Jozefowicz, G. Morel, and J. Neel, *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 1061(1972).
12. J. W. F. Spitzen, E. Elsinghorst, M. H. V. Mulder, and S. A. Smolders, Proceedings of 2nd Int. Conference on Pervaporation, San Antonio, 209(1987).
13. H. E. A. Brueschke, Oral Presentation in 32nd Int. Symp. On Macromol. MACRO88, Kyoto, 1988.
14. T. Yamaguchi, S. Nakao and S. Kimura, Macromolecules, **24**, 5522-5527(1991).
15. K. Kinjo and K. Nishide, Ger. Offen. DE 2,460, 300(1975).
16. H. J. Chun, J. J. Kim, and K. Y. Kim, *Polym. J. (Japan)*, **22**, 347(1990).
17. H. J. Chun, J. J. Kim, S. H. Lee, U. Y. Kim and K. Y. Kim, *Polym. J.(Japan)*, **22**, 477(1990).
18. J. H. Kim, J. Y. Kim, Y. M. Lee, and K. Y. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 1823(1992).
19. Y. M. Lee, S. Y. Nam, and J. H. Kim, *Polymer Bulletin*, **29**, 423-429(1992).
20. K. Katsuura and N. Inagaki, *J. Chem. Soc. Jpn., Ind. Eng. Chem. Sect.*, **69**(4), 681(1966).
21. K. Katsuura and H. Mizuno, Sen-I Gakkaishi, **22**(11), 510(1966).
22. S. Ueda, K. Oyama and K. Koma, *J. Chem. Soc. Jpn., Ind. Eng. Chem. Sect.*, **66**(5), 586(1963).