

복합막 제조를 위한 가교된 폴리비닐알코올 막의 특성 평가와 이를 이용한 투과증발 분리

김 연 국 · 이 정 민 · 임 지 원 · 이 영 무*

한남대학교 화공·고분자공학부, *한양대학교 응용화학공학부
(1999년 8월 7일 접수, 1999년 10월 8일 채택)

Characterization of Crosslinked Poly(vinyl alcohol) Membranes for the Preparation of Composite Membranes and Its Application to Pervaporation Separation

Youn-Kook Kim, Jung-Min Lee, Ji-Won Rhim, and Young-Moo Lee*

School of Chemical and Polymer Engineering, Hannam University,
133 Ojung-Dong, Daedeog-Ku, Taejon 306-791, Korea
*School of Chemical Engineering, Hanyang University,
17 Haengdang-Dong, Seongdong-Ku, Seoul 133-791, Korea
(Received August 7, 1999, Accepted October 8, 1999)

요 약 : 본 실험실에서 개발된 sulfur-succinic acid의 가교제를 이용한 가교된 폴리비닐알코올(poly(vinyl alcohol), PVA) 균일막은 150°C에서 반응이 일어나므로 복합막을 제조할 때 지지체의 기공구조를 파괴할 우려가 있어 반응온도를 100°C 이하로 낮추고자 하였다. 이 때 촉매로서 염산이 사용되었고, 결과 막은 가교반응의 유무를 관찰하기 위하여 화학적·열적 분석을 행하였다. 이로부터 반응온도 100°C, 반응시간 90분, 촉매(염산) 농도 1.5%일 때 최적의 막을 제조할 수 있는 조건을 알 수 있었다. 또한 폴리설펜 환외여과 막 위에 coating하여 복합막을 제조하였으며, 이의 분리특성을 조사하기 위하여 메틸터서리부틸에테르/메탄올 혼합액에 대하여 조업온도 30, 40, 50°C에서 투과증발실험을 수행하였다. 실험 결과 공급액의 온도 50°C에서 5.09 g/m²hr의 투과도와 30°C에서 1622의 선택도를 얻었다.

Abstract : In the crosslinking reaction of poly(vinyl alcohol)(PVA) with sulfur-succinic acid which had been established in our previous work, reaction temperature, 150°C, was so high to collapse the pore structures in support membrane for the preparation of composite membrane. Therefore, the efforts have been focused on lowering of the reaction temperature to 100°C by using a catalysis, HCl. The newly established crosslinking reaction was characterized through the analysis of the chemical and thermal properties. From these results, the optimum conditions for the membrane preparation could be drawn as followings : (i) reaction temperature, 100°C, (ii) reaction time, 90 min, (iii) the concentration of the catalysis (HCl), 1.5%. Composite membranes were fabricated by coating a casting solution containing PVA, sulfur-succinic acid and HCl on a support membrane followed by crosslinking it at 100°C. The resulting membranes were applied to the pervaporation separation of methyl-*tert*-butyl ether(MTBE)/methanol (MeOH) mixtures at 30, 40, and 50°C. The flux of 5.09 g/m²hr at 50°C and the highest separation factor of 1622 were obtained, respectively.

1. 서 론

최근 자동차 배기 가스에 의한 환경 오염에 대한 심각성이 부각됨에 따라 가솔린의 옥탄가를 낮추는 납의 허용치 감소에 대한 문제가 강조되고 있다. 벤젠/톨루엔/크실렌 혼합물과 산화물은 옥탄가 상승제로써 무연이나 저연 휘발류 제조를 위해 첨가되고 있다[1, 2]. 옥탄가 상승제 중의 하나인 메틸터서리부틸에테르(methyl tert-butyl ether, MTBE)는 높은 옥탄가를 지니며 대기오염 저감물질로 현재 폭넓게 연구되고 있어 이미 옥탄가 상승제로 증명이 되었다. 최근에는 MTBE가 미국의 Clean Air Act 안건의 요구에 따라 산화연료로써 휘발류에 첨가제로 고려되고 있다[3, 4]. 이런 MTBE의 필요성에 의해 급속히 수요가 증가되고 있으며 80년대에는 화학물질 중 최고의 수요를 이루었고 90년대에도 수요가 계속 증가하고 있는 추세이다[1, 2].

MTBE는 강한 이온교환수지 촉매 하에서 과량의 메탄올(methanol)과 이소부틸렌(isobutylene)과의 반응으로 생성된다. 그러나 과량의 메탄올 첨가는 정제에 문제가 발생하는데 그 이유는 대기압 상태에서 MTBE와 메탄올의 조성이 85.7/14.3의 무게비 조성에서 공비점을 형성함에 따라 증류공정에 의한 분리 정제에 제한을 받는다. 최근에는 반응기 유출액이 부탄 제거기 칼럼의 하부에서 MTBE가 분리되고 상부에서 메탄올과 MTBE의 혼합물이 공비점 근처에서 분리된다. 14.3%의 무게 조성을 갖는 메탄올은 물에 의해 세척된 후에 증류공정으로 메탄올을 회수하지만 이와 같은 분리공정은 비용과 에너지 소비가 요구되는 단점이 있다[1, 5].

투과증발공정은 이와 같은 공비점을 갖는 혼합물의 분리에 우수한 성능을 발휘하고 있어 증류 공정을 대체할 수 있는 유용한 대체공정으로서 이미 세계적으로 널리 사용되고 있다. 투과증발 막 소재로 폴리비닐알코올(poly(vinyl alcohol), PVA)의 우수한 화학적, 물리적 특성 때문에 투과증발 공정에 있어 폭넓게 연구되고 있으며, GFT막인 PVA 복합막이 상용화된 것은 이미 널리 알려진 사실이다[6]. 투과증발에 있어서 막의 친수성 또는 소수성의 기능을 향상시켜 분리시키고자 하는 물질을 선택적으로 투과시킬 수 있는 소재를 선정하는 것이 중요하다. 특히 막의 선택성을 높이기 위하여 투과물질과 막과의 친화성을 높여주는 것이 필요하다. 그러나, 친화성의 증대로 인하여 막이 팽윤되거나, 압력변화에 의하여 막구조의 변화에 의하여 투과성이 극도로 저하될 수도 있기 때문에 친수성과 소수성의 균형을 맞추는 것이 막의 제조에 있어

중요한 인자로 작용하게 된다[7].

MTBE/MeOH 혼합물에 대한 투과도를 향상시키기 위하여 PVA 복합막을 제조하고자 하였다. 그러나 이 경우 앞서 본 실험실에서 개발된 PVA/SSA 막[8]의 가교조건인 가교온도 130~150°C, 가교시간 1시간은 복합막의 지지체로 일반적으로 사용되는 폴리설폰막의 기공구조를 파괴할 우려가 있어 이에 대한 가교온도를 100°C 이하로 낮춰야 하는 문제가 대두되었다. 따라서 본 연구에서는 지지체 막의 기공구조를 유지시켜 주기 위하여 촉매를 사용하여 가교제로서는 Rhim[8]의 논문에서 사용하였던 SSA를 그대로 이용하여 폴리비닐알코올을 가교막을 제조하고자 하였다. 제조된 막은 화학적·열적 분석 장비를 이용하여 가교를 확인하였고, 이와 같이 가교된 막은 폴리설폰 UF 평막 위에 코팅하여 MTBE/MeOH 혼합물에 대한 분리특성을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 재료 및 시약

평균 분자량이 89,000~98,000인 완전 가수분해된 폴리비닐알코올(poly vinyl alcohol) (PVA)과 분자량이 198인 sulfur succinic acid (70 wt% solution in water) (SSA)는 Aldrich Chemical Co.에서 각각 구입하였다. 메탄올, 메틸터서리부틸에테르는 Merk로부터 구입한 고순도 시약을 사용하였으며 염산(35% content, extra pure grade)은 Ducksan Pure Chem Co.에서 구입하였다. 물은 SKC system으로부터 생성된 초순수를 사용하였다.

2.2. 복합막의 제조

적당량의 폴리비닐알코올을 초순수에 넣은 후 90°C에서 최소한 6시간 이상 중탕하여 10 wt% PVA 수용액을 제조한다. 가교제인 SSA(70 wt% solution in water)를 초순수에 희석하여 10 wt% 수용액으로 제조하고, 각각의 수용액을 조성 비율에 따라 혼합한 후 균일한 용액을 얻기 위하여 적어도 24시간 이상 교반하여 준다. 원하는 양의 염산을 다시 가하고 교반한 다음 Plexi glass 위에 Gardner knife를 이용하여 casting한다. Casting 되어진 wet 막은 가교반응을 위하여 원하는 반응온도에 조절된 강제순환오븐에 원하는 시간동안 반응시켰다. 결과 막은 화학적·열적 분석을 위하여 사용되었으며, 투과증발 분리 특성을 알아보기 위해 복합막을 제조하였다. 복합막은 폴리설폰 UF 평막(MWCO=7,000, Fluid Dynamics사) 위에

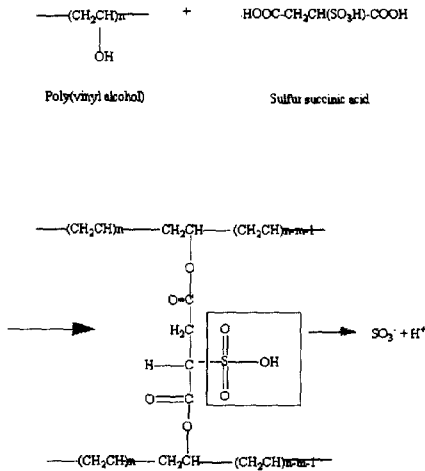


Fig. 1. Reaction mechanism of PVA and SSA.

10 wt% SSA 수용액을 10 wt% PVA에 대해 5 wt% 비율로 혼합한 후 SSA 수용액에 대해 염산을 1 wt% 비율로 혼합한 용액을 10 μm 정도의 두께로 도포한 후 바로 가교를 요하는 온도 100°C 오븐에서 1시간정도 가교 반응을 시켜 PVA 복합막을 제작하였다.

가교 반응에 대한 화학적·열적 특성을 조사하기 위해 가교 반응시간, 반응온도, 촉매의 함량에 따라 제조하였다. 이에 대한 반응 메카니즘은 Fig. 1에 나타내었다.

2.3. 투과증발 실험

투과증발 분리 실험은 two stainless steel pervaporation cell (Fig. 2)을 사용하여 수행하였다. 공급되는 혼합액은 마이크로 펌프에 의해 셀의 중앙으로부터 좁은 통로를 빠른 속도로 흘러 셀의 한편에 있는 출구로 나가게 되며, 이때 막의 표면에서 상대적으로 높은 유속을 갖게 된다. 막유효 단면적은 14.2 cm²이고 원액조는 1000 ml의 용량을 갖는다. 정상상태 조건에 도달한 후 일정한 시간 간격으로 생성된 시료의 무게를 측정하여 투과도(flux)를 계산하였다. MTBE/MeOH 혼합물에 대한 투과실험은 MTBE/MeOH=80/20, 조업온도 30, 40, 50°C에서 행하였다. 투과된 시료의 성분 분석은 Porapak Q column이 장착된 기체 크로마토그래프를 이용하여 분석하였으며 다음과 같은 관계식으로부터 투과도(flux)(J)와 선택도(separation factor)(α)를 계산하였다.

$$J = \frac{Q}{A \times t} \quad (1)$$

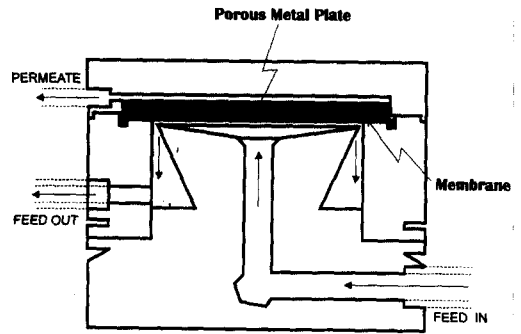
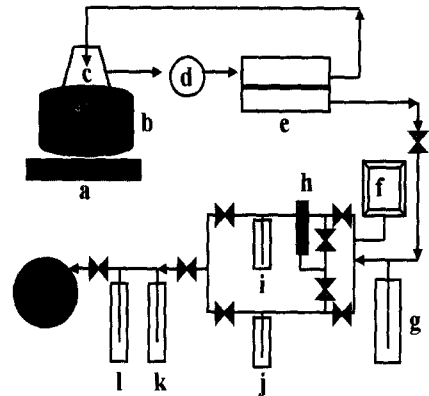


Fig. 2. Configuration of the pervaporation cell used in this study.



- a - Stirrer
- b - Feed Tank
- c - Temperature Controller
- e - Permeation Cell
- g - Trap
- i, j - Cold traps for collecting sample
- m - Vacuum Pump
- b - Temperature Controller
- d - Micro Pump
- f - Vacuum Manometer
- h - Drying tube
- k - Cold Traps

Fig. 3. Schematic diagram of pervaporation apparatus used in this study.

$$\alpha_{ij} = \frac{(y_i / y_j)}{(x_i / x_j)} \quad (2)$$

식(1)에서 Q는 투과된 양, A는 막의 유효 단면적 그리고 t는 분리시간을 나타내고 있으며 식(2)에서 x는 공급혼합액의 조성(feed composition), y는 투과성분의 조성(permeate composition)을 나타내며 i와 j는 각각의 성분 조성을 나타내는데 성분 i는 우선적으로 투과된 성분을 나타낸다. Fig. 3에서 본 실험에 사용된 투과증발 분리 실험 장치를 보여주고 있다[9, 10].

2.4. DSC(Differential Scanning Calorimetry) 분석

유리전이 온도(glass transition temperature : T_g)의 측정에는 TA instruments Inc.의 기기를 사용하였으며 30~300°C의 온도 범위에서 heating rate는 10 °C/min으로 하였다. 각각의 sample은 vacuum oven에서 48시간 이상 건조하여 막에 잔존하는 용매를 제거한 후에 분석을 하였다.

2.5. FT-IR 분석

PVA/SSA 막의 가교반응을 확인하기 위해 반응 온도, 반응시간 및 촉매의 조성비조건에 따라 가교된 막으로부터의 분석은 FT-IR, Perkin-Elmer 1000 spectrometer를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 4에서는 PVA/SSA 막을 반응 온도인 80, 90, 100, 120°C에 따른 FT-IR 스펙트럼을 통해 분석한 결과를 보여주고 있다. 에스테르기(ester group) (-CO-O-)의 카르보닐기(carbonyl group)(C=O) peak가 1735 cm^{-1} [11, 12]에서 확인되었으며 온도가 증가됨에 따라 카르보닐기의 감도가 증가됨을 보여 주고 있는데 이는 반응온도가 증가됨에 따라 PVA의 -OH기와 SSA의 -COOH간의 반응이 증가됨을 알 수 있다. 또한 1380 cm^{-1} 에서 SSA의 -COO- peak의 감도가 반응온도 증가에 따라 증가됨을 보여 주며 반면에 920 cm^{-1} 에서는 SSA의 O-H peak의 out-of-plane motion이 감소됨을 보여주고 있다. IR 스펙트럼 분석 결과 PVA의 하이드록실기(hydroxyl group) (-OH)와 SSA의 카르복실기(carboxylic group) (-COOH)와의 반응이 반응온도의 증가에 따라 더 많이 진행됨을 알 수 있었다. Fig. 5에서는 반응 시간에 따른 분석 결과를 보여 주고 있는데 Fig. 4에서의 반응 온도에 따른 반응 결과와 같은 경향을 보여 주고 있다. 따라서 가교반응 온도, 시간이 증가됨에 따라 하이드록실기와 카르복실기와의 반응이 증가됨을 알 수 있었다. Fig. 6에서는 촉매로 사용한 염산의 첨가량에 따른 반응을 분석한 결과이다. 앞에서 얻었던 결과에 비해 반응 정도에 큰 영향은 없었으나 촉매의 양이 증가됨에 따라 C=O peak(1730 cm^{-1})와 -COO-peak(1380 cm^{-1})의 감도가 증가됨을 보여 주고 있다. 따라서 이로부터 반응시간, 반응온도, 촉매의 양이 증가함에 따라 PVA의 -OH기와 SSA의 -COOH 간의 반응의 증가를 알 수 있었으며, 결과 막을 끓는 물에

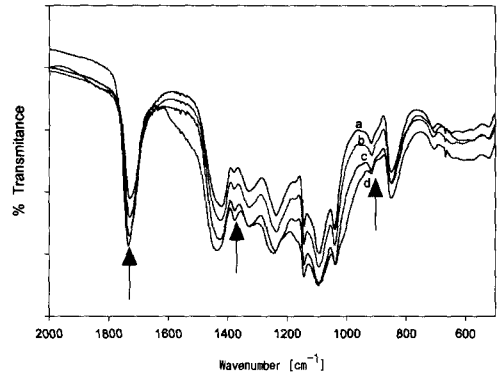


Fig. 4. IR spectra of the reacted PVA/SSA membranes at (a) 80, (b) 90, (c) 100, (d) 120°C (reaction time : 90 min, HCl content : 1 wt%).

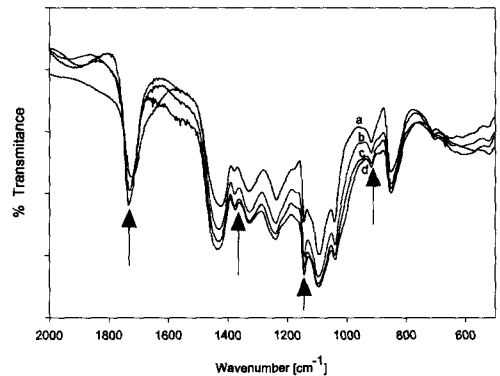


Fig. 5. IR spectra of the reacted PVA/SSA membranes for (a) 30, (b) 60, (c) 90, (d) 120 min (reaction temperature : 100 °C, HCl content : 1 wt%).

넣었을 경우 막이 형태를 유지하고 있어 가교되었음을 간접적으로 알 수 있었다.

다음에는 PVA/SSA 막을 DSC를 이용한 PVA/SSA 막의 열분석 결과를 유리전이온도(T_g)를 통하여 조사하였는데 이를 Fig. 7~9에 반응온도, 반응시간, 촉매의 양에 대한 결과를 나타내었다. 순수한 PVA의 T_g 는 분자량과 가수분해도에 따라 차이는 있으나 일반적으로 71~99°C 사이로 알려져 있다[13].

Fig. 7은 반응온도에 대한 열분석 결과인데, 그림에서 볼 수 있듯이 반응온도가 증가함에 따라 T_g 가 점점 증가됨을 보여주고 있다. 80°C에서의 T_g 는 100°C 정도를 보여 주고 있는데 이는 이 온도에서 반응이

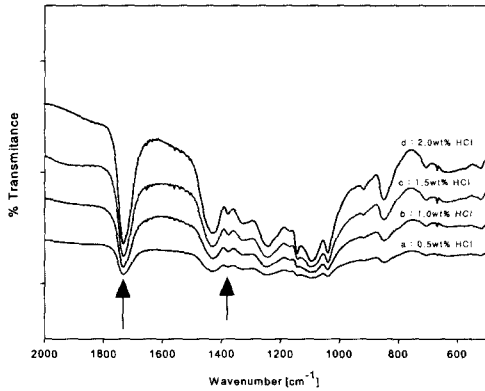


Fig. 6. IR spectra of the reacted PVA/SSA membranes of the HCl content to PVA/SSA (reaction time : 60 min, reaction temperature : 100°C).

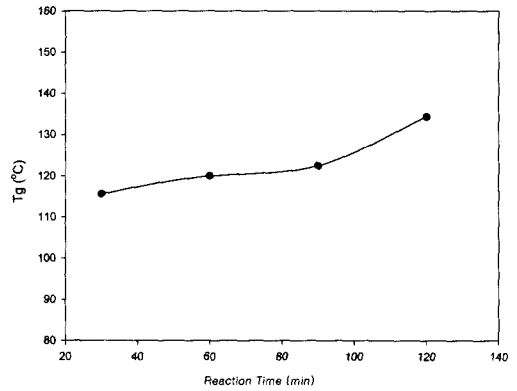


Fig. 8. Effect of the reaction time on Tg for PVA/SSA membranes (reaction temperature : 100°C, HCl content : 1 wt%).

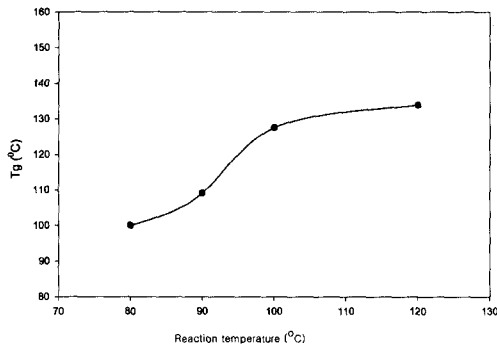


Fig. 7. Effect of reaction temperature on Tg for PVA/SSA membranes (reaction time : 60 min, HCl content : 1 wt%).

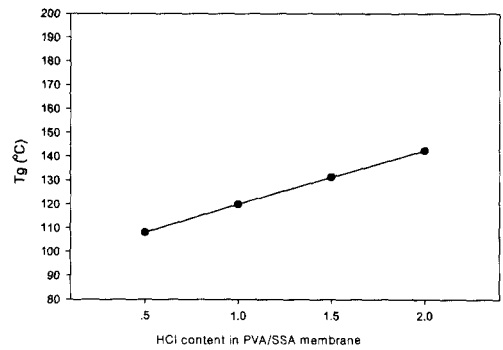


Fig. 9. Effect of the HCl contents on Tg for PVA/SSA membranes (reaction temperature : 100°C, reaction time : 60 min).

거의 일어나지 않고 있음을 알 수 있으며, 반면에 90°C에서는 T_g 가 109.1°C이며, 100°C에서는 127.5°C를 보여 주고 있다. 이로부터 반응은 90°C에서부터 급격히 증가하면서 100°C 이후에는 큰 변화를 보이고 있지 않아 대부분의 반응이 100°C 부근에서 이루어지고 있음을 예측할 수 있다. 120°C의 경우 반응은 앞서 설명한 바와 같이 100°C 근처에서 대부분 진행되어 고분자 사슬의 유동성이 떨어지게 되어 유리전이온도의 증가도가 떨어지게 된다. Fig. 8에서는 가교반응 시간에 따른 T_g 의 변화를 나타내고 있는데 90분까지는 서서히 T_g 가 증가됨을 보여주고 있지만 90분 이후에 급격히 증가함을 보여주고 있다. 가교 반응 시간이 90분일 때 T_g 가 122.5°C를 나타내었고 120분에서 133.8°C로 나타났다. 따라서 이로부터 반응시간은 90

분에서 120분 사이가 적절함을 알 수 있다. Fig. 9는 촉매의 함량에 따른 T_g 의 변화를 보여주고 있다. 촉매의 함량이 증가함에 따라 PVA와 SSA의 반응이 더욱 활발하게 이루어짐에 따라 가교반응이 증가되고 그에 따라 T_g 가 증가됨을 보여주고 있다.

다음 Fig. 10은 제조된 PVA 복합막을 이용한 MTBE-MeOH 혼합액에 대한 투과증발 분리 실험 결과를 보여주고 있다. 복합막의 지지체인 폴리설폰에 가교제로 SSA를 PVA에 대해 5 wt%의 조성으로 가해주고 촉매로 염산을 사용하여 제조된 균일한 고분자 용액을 지지체에 일정한 두께로 casting하여, 위의 분석 실험으로부터 얻어진 제막조건인 반응온도 100°C에서 1시간 동안 가교 반응을 시켜 복합막을 제조하였다. 복합막을 이용하여 공급액 MTBE/methanol=

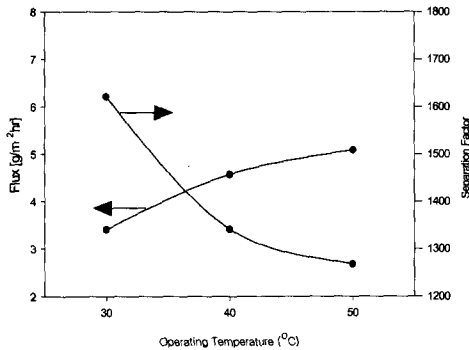


Fig. 10. Effect of the operating temperatures on flux and separation factors for MTBE/MeOH=80/20 mixtures by using PVA/SSA membranes (reaction temperature : 100°C, reaction time : 60 min, HCl content : 1 wt%).

80/20에 대해 공급액의 온도 30, 40, 50°C에서 투과증발 분리 실험을 수행하였다. Fig. 10에서 공급액의 온도에 따른 투과실험 결과 전형적인 투과 현상으로 공급액의 온도가 증가함에 따라 투과성이 증가하였으며 반면에 선택도는 감소하는 현상을 보여 주었다. 공급액의 온도가 증가됨에 따라 투과층의 고분자 사슬 구조의 유동성이 증가되고 그에 따라 자유부피가 증가되어 막 내부에서의 확산이 증가하게 된다. 실험 결과 공급액의 온도 50°C에서 투과도 5.09 g/m²·hr를 얻었으며 선택도는 30°C에서 1622의 최고값을 얻었다.

4. 결론

본 연구를 통해 PVA 복합막의 제막에 있어 지지체로 사용한 폴리설폰의 기공구조가 파괴되는 현상을 방지하고 투과층의 가교 반응을 효과적으로 진행시키기 위해 촉매를 사용하여 가교 반응에 요구되는 온도, 시간 그리고 촉매의 함량에 따른 막의 화학적 구조를 FT-IR과 DSC를 이용한 열분석 결과인 T_g 를 조사하여 가교 반응의 진행을 조사하였으며 제막된 PVA 복합막을 이용하여 MTBE-methanol 혼합액에 대한 투과증발 분리 실험을 수행하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) 가교 반응을 요하는 온도, 시간 그리고 촉매의 함량에 따른 영향을 FT-IR과 열분석을 통하여 가교 반응의 효과를 알아 본 결과 촉매의 함량을 SSA에 대해 1.5 wt% 첨가하고 가교 반응을 요하는 온도 100°C에서 2시간 동안 가교 반응을 진행 시켰을 때 가장 효과적인 가교 반응이 진행되었음을 알 수 있었다.

(2) PVA 복합막을 이용한 MTBE/MeOH=80/20 혼합액의 투과증발 분리 실험 결과 공급액의 온도 50°C에서 5.09 g/m²·hr의 투과도와 30°C에서 1622의 선택도를 얻었다.

감사의 글

이 논문은 1998년도 학술진흥재단의 연구비(KRF-1998-001-E01371)에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. C. Streicher, P. Kremer, V. Tomas, A. Hubner and G. Ellinghorst, "Development of new pervaporation membranes, systems and processes to separation alcohol/ether/hydrocarbones mixtures," Proceedings of 7th International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry, Heidelberg, Germany, Feb., 29-307 (1995).
2. H. C. Park, N. E. Ramaker, M. H. V. Mulder and C. A. Smolders, Sep. Sci. Tech., 419-433 (1995).
3. G. Pecci and T. Floris, Hydrocarbon Process., 56(12), 98-102 (1977).
4. S. J. Ainsworth, Chem. Eng. News, 13-16 (June 10, 1991).
5. L. S. Bitar, E. A. Hazbun and W. J. Piel, Hydrocarbon Process., 63(10), 63-66 (1984).
6. H. E. A. Brusckhe, German Pat. DE3,220,570 A1 (1983).
7. J. M. Won, B. H. Ha and H. S. Choi, Membrane Journal, 6(3), 182-187 (1996).
8. J. W. Rhim and Y. K. Kim, Membrane Journal, 8(4), 235-242 (1998).
9. J. W. Rhim, M. Y. Sohn, and K. H. Lee, J. Appl. Polym. Sci., 52, 1217 (1994).
10. K. H. Lee, H. K. Kim, and J. W. Rhim, J. Appl. Polym. Sci., 58, 1707 (1995).
11. R. Y. M. Huang and J. W. Rhim, Polym. Inter., 30, 129 (1993).
12. C. K. Yeom and R. Y. M. Huang, Angew. Makromol. Chemie, 184, 27 (1991).
13. J. W. Rhim, M. Y. Sohn, H. J. Joo and K. H. Lee, J. Appl. Polym. Sci., 50, 679-684 (1993).