

Poly(styrene-maleic anhydride)로 가교된 poly(vinyl alcohol) 막을 이용한 물/에탄올 혼합물의 투과증발 특성

김 상 균 · 김 용 일 · 임 균 택[†] · 박 상 욱*

진남대학교 고분자 공학과, *부산대학교 화학공학과
(1998년 10월 2일 접수, 1999년 2월 10일 채택)

Pervaporation Characteristics of Water/ethanol Mixtures using PVA Membranes Crosslinked with Poly(styrene-maleic anhydride)

Sang-Gyun Kim, Yong-Il Kim, Gyun-Taek Lim[†], and Sang-Wook Park*

Department of Polymer Engineering, Chonnam National University, Kwang-Ju 500-757, Korea

*Department of Chemical Engineering, Pusan National University, Pusan 600-735, Korea

(Received October 2, 1998; accepted February 10, 1999)

요 약: 스티렌-무수말레인산 공중합체 (PSMA)를 이용하여 가교 폴리비닐알콜막을 제조하였고, 물-에탄올 혼합물 분리에 대한 투과증발 특성을 연구하였다. 제조된 폴리비닐알콜막은 92/8 wt. % 에탄올/물 조성에서 PSMA 함량이 증가할수록 투과도와 선택도가 모두 증가된 특성을 나타내었다. 그러나 공급액에서 물의 함량이 증가하면 가교도가 증가했음에도 불구하고 2% > 1% > 0.5% 순으로 총괄 투과도는 증가하였고, 선택도는 물에 대한 높은 흡착과 그로부터 생긴 가소화 작용 때문에 감소하였다. 또한, 온도에 대한 전반적인 투과도는 Arrhenius 형태를 따랐으며, 특히, 2.0% 가교 PVA막의 경우, 조업 온도가 30 °C에서 50 °C로 증가함에 따라 투과도와 선택도가 모두 증가되는 투과증발 특성을 보여주었다. 이러한 결과로부터, PSMA에 의해 막 내에 도입된 친수성 기들이 물질 투과에 크게 영향을 준다는 것을 알 수 있었다.

Abstract: Poly(vinyl alcohol) (PVA) membranes crosslinked with poly(styrene-maleic anhydride) (PSMA) were prepared, and the pervaporation characteristics of the membranes were studied for the separation of water/ethanol mixtures. The prepared PVA membranes showed that the permeation rate and separation factors were increased with increasing of PSMA contents in the feed of 92/8 wt. % ethanol/water composition. However, when the water content in the feed composition was increased highly, the overall permeation rate was increased in the order of 2% > 1% > 0.5% in spite of the increase of the crosslinking contents, and the separation factor was decreased due to the higher sorbed water contents and the consequent plasticization action of membrane. Also, with respect to operating temperature, the permeation rate of the membranes obeyed the Arrhenius type. Especially, in the case of 2% crosslinked membrane, it was shown based on the pervaporation characteristics that both the permeation rate and separation factor were increased with increasing operating temperature from 30 °C to 50 °C. From these results, it can be known that the hydrophilic groups introduced in the membrane by PSMA highly affected the transport of permeants.

Key words: Pervaporation, Ethanol-water Mixtures, PVA, PSMA

1. 서 론

투과증발은 공비 혼합물, 근비 혼합물, 이성질체 혼합물, 열에 민감한 유기 혼합물 등과 같이 일반적인 증류 방법으로 분리하기 어려운 유기 혼합물들을 효과적으로 분리할 수 있는 분리막 기술로서 폐수에 함유된 유기물의 회수로부터 유기 수용액으로부터 물의 제거, 유기용매/유기용매 혼합물 분리에 대한 응용 때문에 석유 화학 공정 산업에서 많은 관심을 갖는 분리 공정이다[1-3].

그 중 투과증발에 의한 물-알코올 혼합물의 탈수 공정에서는 폴리비닐알콜이나 폴리아크릴산, 셀룰로오스 아세테이트 등과 같은 친수성 고분자들이 물에 대한 친화력이 상당히 좋기 때문에 탈수용 투과증발막으로 주로 사용되고 있다[4]. 그러나 이러한 친수성 고분자 막들을 투과증발 공정에서 그대로 이용할 경우, 물에 대한

높은 친화력 때문에 크게 팽윤 되거나, 심지어는 용해되는 현상이 발생하여 투과 과정에서 나쁜 결과들을 초래하게 된다.

따라서, 이러한 친수성 고분자들을 사용할 경우, 물에 대한 안정성을 높이기 위해 가교 구조를 도입하는 방법과 소수성 물질을 적절하게 블렌드하는 방법들을 이용하여 투과증발막을 제조하고 있다[5-8]. 그러나 대부분의 경우, 막내에 가교 구조가 도입되면 선택도는 증가하나 투과도가 상대적으로 감소하게 되고, 소수성 물질을 적절하게 블렌드하는 경우에도 투과도는 증가하나 선택도가 감소하는 결과를 나타낸다. 따라서, 투과도와 선택도를 동시에 개선할 수 있는 방법의 개발에 많은 노력을 기울이고 있다.

최근 들어, 구조적으로 rigid하면서도 bulky한 이온성 고분자막들이 높은 투과도와 선택도를 가진다고 발표되었으나 장기적인 면에서 불안정한 단점을 나타냈다[9-13]. 그리고, 가교 구조에 따른 투과도 개선 방법으로 비대칭이나 복합막 형태로 막을 제조하여 투과도와 선택도를 향상시키는 방법들이 연구되고 있다[14-15]. 이러한 맥락에서 본 연구에서는 가교 구조로 인한 투과도 감소를 개

[†] 주 저자 (e-mail: gtlm@chonnam.chonnam.ac.kr)

선하기 위해, 화학적인 안정성과 막 성형성이 우수한 폴리비닐알콜을 막 재료로 선정하여 가교구조에 따른 선택도 향상과 투과도 향상에 관한 연구를 수행하고자 하였다. 실험 변수로는 가교 구조와 친수성 기를 동시에 도입할 수 있는 가교제의 함량, 조작 온도와 공급액의 조성 등을 선정하여 물-에탄올 혼합물에 대한 투과증발 특성을 살펴보았다. 가교제로는 친수성과 소수성의 적절한 조합체인 스티렌-무수말레인산 공중합체를 이용하였다.

참고로, 본 연구에서의 가교 반응은 이전 발표 논문에서 언급하였던 것처럼 폴리비닐알콜의 수산기와 가수분해된 스티렌-무수말레인산 공중합체와의 에스테르화 반응으로부터 가교 구조와 친수성기인 카르복실산기가 막 내부에 도입되는 시스템이고, 친수성의 정도는 가교제의 함량에 따라 증가하였다[16].

2. 실험

2.1. 실험재료

폴리비닐알콜 (poly(vinyl alcohol), PVA)은 중합도 1500, 검화도 99%인 藥理化學 제품을 이용하였고, 스티렌-무수말레인산 교대 공중합체 (poly(styrene-alt-maleic anhydride), PSMA)는 평균 분자량이 350000으로 스티렌 함량이 50인 Aldrich사 제품을 65 °C 진공 건조기 속에서 12시간 동안 진공 건조하여 사용하였다. 물은 NANO PURE II system에서 만들어지는 초순수를 사용하였으며, 수산화나트륨 및 에탄올은 Junsei사의 1급시약을 정제 없이 그대로 사용하였다.

2.2. 막제조

먼저, 가수분해된 PSMA를 제조하기 위해 0.01 N 수산화나트륨 수용액에 용해한 후, 다량의 메탄올로 침전-여과하고, 이를 다시 산 용액으로 처리한 다음, 물에 넣어 용액을 만들고 메탄올에서 여러 번 침전, 여과시켜 제조하고, 물에 녹여 4 wt. %의 용액을 제조하였다. 또한, PVA를 물에 10시간 이상 60 °C에서 가열, 환류시켜 5 wt. % 수용액을 제조하고, 여과하여 사용하였다. 앞서 제조된 폴리비닐알콜과 가수분해된 PSMA 용액을 각각 100:0.5, 100:1, 그리고 100:2의 물 비로 혼합 용액을 만든 후 유리판 위에 주조하고, 50 °C 진공 건조기에서 5시간 이상 건조시켜 막을 제조하였다. 또한, 진공 건조기내에서 150 °C의 온도로 17시간 이상 열처리하여 50±2 μm 두께의 가교된 막을 제조하였다. 이상과 같은 막 제조에 대하여 순서도를 Figure 1에 나타내었다.

2.3. 팽윤 및 흡착 실험

팽윤 실험은 일정 온도로 유지되는 항온조에 제조된 막시료를 물-에탄올 용액에 24시간 이상 침지하여 평형 상태에 도달할 때까지 팽윤시킨 다음, 팽윤된 시료를 재빨리 여과지로 닦아 내고, 무게를 알고 있는 밀폐 용기에 넣어서 무게를 측정하였다. 그리고 팽윤된 막을 진공 건조시켜 건조된 막의 무게 (W_d)를 측정하였고, 측정 오차를 작게 하기 위해 5회 측정된 평균치를 이용하였다. 그리고 다음과 같이 팽윤비 (S_w)를 정의하여 사용하였다.

$$S_w = \frac{(W_s - W_d)}{W_d} \quad (1)$$

흡착 실험은 92 wt. % 에탄올 수용액에서 평형 상태로 팽윤된 막을 Figure 2의 용기 A에 넣고, 진공펌프를 이용하여 막속에 스며든 성분들을 증발시켜 E의 트랩으로 냉각, 포집하였다. 포집된 혼합물의 조성을 가스 크로마토그래피 (Shimadzu, GC-9A)로 분석하여 막에 흡착된 물과 에탄올의 조성을 계산하였다.

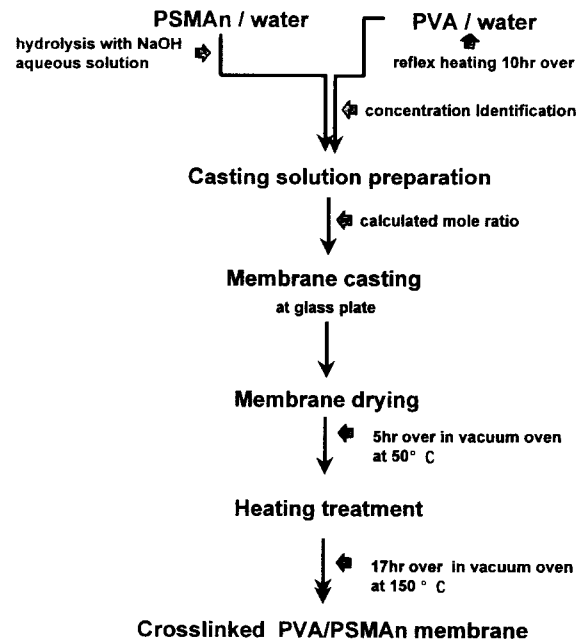


Figure 1. Schematic preparation diagram of the crosslinked PVA/PSMA membranes.

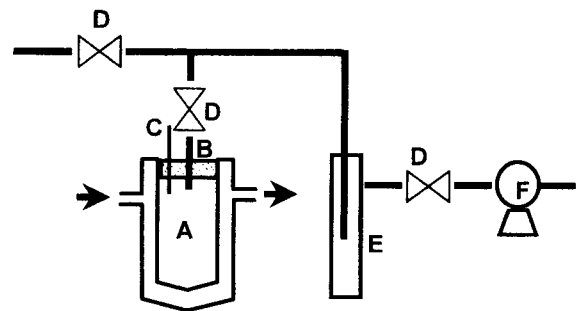


Figure 2. Equilibrium sorption apparatus.

A. Jacketed vessel B. Silicon rubber C. Thermometer
D. Vacuum stopcocks E. Cold trap F. Vacuum pump

2.4. 투과실험

Figure 3에 본 연구에서 사용한 투과증발 실험 장치를 나타내었다. 투과셀은 stainless steel로 만들었고, 투과셀 상부에 담겨진 액체 혼합물의 용량은 투과 실험시 혼합물의 조성이 변화하지 않도록 약 2 L 정도로 하였으며, 투과막은 소결 stainless steel 판과 여과지로 지지하였고, 기계식 교반기로 교반하여 막 표면에서의 농도 분극을 최소화하였다. 그리고 투과셀은 실험 온도 ±0.2 °C 오차 범위 내로 유지되는 항온조에 넣어 온도를 조절하였으며, 투과셀의 하부 압력은 0.02~0.5 torr 범위로 유지시켰다.

막을 통과한 투과물은 액체 질소로 응축, 포집시켜 GC 분석에 의해 그 조성을 측정하여 투과속도 측정에 사용하였으며, 사용된 가스 크로마토그래피는 TCD와 FID 검출기, Porapak Q 충전제 컬럼이 장착된 Shimadzu, model GC-9A를 사용하였다. 그리고 이때의 투과 선택도 ($\alpha_{\text{water/ethanol}}$)와 투과도 (J)를 다음과 같이 정의하여 사용하였다.

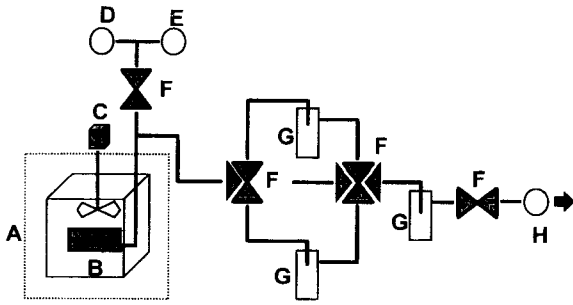


Figure 3. Pervaporation apparatus.

- A. Heating controller
- B. Pervaporation cell
- C. Mechanical stirrer
- D. Vacuum gauge
- E. Thermocouple vacuum gauge
- F. Vacuum stopcocks
- G. Cold trap
- H. Vacuum pump

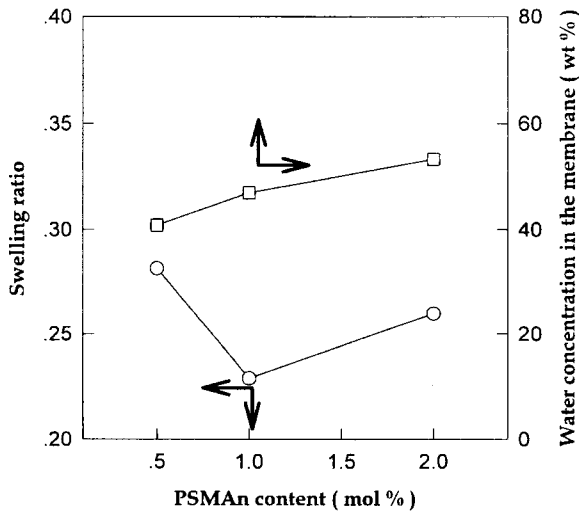


Figure 4. Swelling ratio vs. ethanol concentration in the permeation as a function of PSMAn content for the crosslinked PVA/PSMAn membranes at 40 °C; feed: 92% ethanol.

$$\alpha_{\text{water/ethanol}} = \frac{P_{\text{water}}/P_{\text{ethanol}}}{F_{\text{water}}/F_{\text{ethanol}}} \quad (2)$$

$$J = \frac{W}{T \cdot A} \quad (3)$$

- $\alpha_{\text{water/ethanol}}$: 물에 대한 선택도
- J : 총 투과도
- W : 투과된 무게
- A : 막의 유효면적
- T : 투과 시간
- $P_{\text{water}}, P_{\text{ethanol}}$: 투과물에서의 물과 에탄올의 무게 분율
- $F_{\text{water}}, F_{\text{ethanol}}$: 공급액에서의 물과 에탄올의 무게 분율

3. 결과 및 고찰

3.1. 가교 정도에 따른 팽윤 및 흡착거동

92 wt.% 에탄올 수용액에서의 가교 PVA/PSMAn막의 팽윤 및 막내 흡착 거동을 가교제인 PSMAn 함량에 따라 Figure 4에 나타내었다. 팽윤도는 PSMAn 함량에 따라 감소하다 증가하였고, 막내부로 흡착된 용액의 조성 중, 물의 함량은 점차로 증가하는 거동

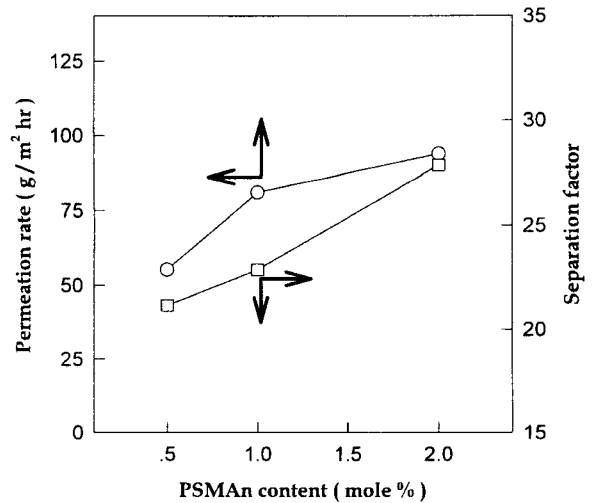


Figure 5. Permeation rate and separation factor for the cross-linked PVA/PSMAn membranes.

을 나타냈다. 이러한 팽윤 및 흡착 결과는 PSMAn 함량에 따른 치밀도 증가와 동시에 막내에 도입된 친수성 기의 영향에 따른 결과로 보여진다. 즉, PSMAn 함량이 적은 경우, 친수성 기에 의한 효과보다 가교 구조에 의한 영향이 더 지배적으로 작용했기 때문에 상대적 용해도 변화는 0.5%에서 1.0% 가교막으로 갈수록 적어져 감소된 팽윤비를 나타내게 된 것이고, PSMAn 함량이 2.0%로 더 많아지는 경우엔, 가교 효과보다 막내에 도입된 친수성 기의 작용이 더 지배적으로 영향을 주었기 때문에 막내로 흡착된 물의 함량이 0.5%와 1.0% 가교막보다 6~12% 이상 증가된 흡착 특성을 Figure 4에서 나타낸 것으로 생각된다. 따라서, 물에 대한 친화력에 의해 막내 물 함량이 상대적으로 커졌기 때문에 오히려 팽윤비는 증가된 것으로 생각된다. 결국, 가교 PVA/PSMAn막의 경우, 에탄올 수용액에서의 팽윤 및 흡착 거동은 가교제로 사용된 PSMAn 함량에 따른 가교도와 막내 친수성 기의 영향에 따라 결정되는 것으로 여겨진다.

3.2. 가교 정도에 따른 투과증발거동

Figure 5와 Figure 6에서는 가교제인 PSMAn 함량에 따른 투과증발 거동을 보여주고 있다. 일반적으로, 막내 가교도가 커지면 막 구조는 더욱 치밀해지기 때문에 막내 고분자 사슬의 유통성이 감소되어 투과물이 움직일 수 있는 자유 부피는 감소하게 된다. 결과적으로, 투과물에 대한 용해도와 확산도가 감소되기 때문에 투과 속도는 작아지고, 물보다 분자 크기가 큰 에탄올 성분들도 확산속도가 감소되기 때문에 상대적인 확산속도 차에 의해 선택도는 증가하게 된다. 그러나 본 실험에서는 가교제 함량이 증가할수록 선택도와 투과도가 동시에 증가하는 투과 거동을 나타냈다 (Figure 5). 이러한 결과는, PSMAn 함량이 증가됨에 따라 막내 치밀도 뿐만 아니라 카복실산과 같은 친수성 기도 상대적으로 증가되었기 때문에 물에 대한 선택성과 투과도가 동시에 증가된 것으로 생각된다.

먼저, 친수성 기가 투과속도에 미치는 영향을 물과 에탄올에 대한 개별 투과속도로 Figure 6에 도식하여 살펴보았다. 총괄 및 물의 투과속도는 PSMAn 함량에 따라 크게 증가하였으나 에탄올의 투과속도는 초기 PSMAn 함량 0.5%에서 1.0%로 약간 증가하다 2.0%까지는 수평적인 변화를 나타냈다. 막내 치밀도가 PSMAn 함량에 따라 증가했음에도 총괄 및 물의 투과속도가 감소하지 않고

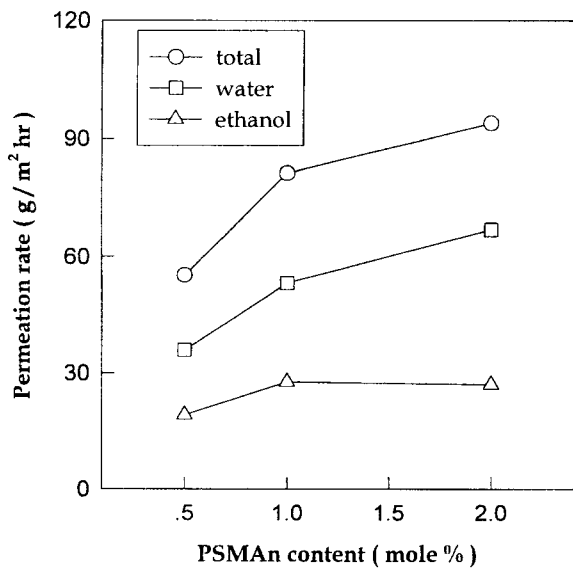


Figure 6. Individual flux of water and ethanol for the cross-linked PVA/PSMAn membranes.

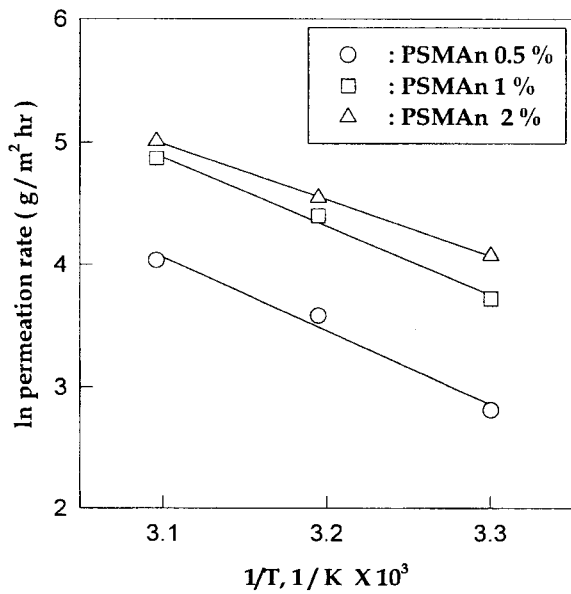


Figure 7. Arrhenius plots for total permeation rates of the crosslinked PVA/PSMAn membranes.

에탄올에 비해 상대적으로 크게 증가되었기 때문에 막내 도입된 친수성 기의 영향이 투과 과정에서 지배적으로 작용했다는 것을 생각해 볼 수 있다.

또한, 투과속도 면에서 물의 투과속도가 에탄올보다 2배 이상 높은 결과로부터 막내 친수성 기의 효과가 막 표면에서 물에 대한 친화력을 높여 에탄올보다 우선적으로 물을 흡착시킬 뿐만 아니라 물분자의 확산을 보다 용이도록 영향을 끼치는 것으로 생각된다. 따라서, Figure 5와 Figure 6에서 보여준 바와 같이 막내 치밀도가 증가하더라도 선택도와 총괄 투과도가 동시에 증가되는 것으로 여겨진다. 왜냐하면, 친수성 고분자막의 경우, 물에 대한 친화력 및 친수성이 상대적으로 커지게 되면 물에 의한 가소화 현상 때문에

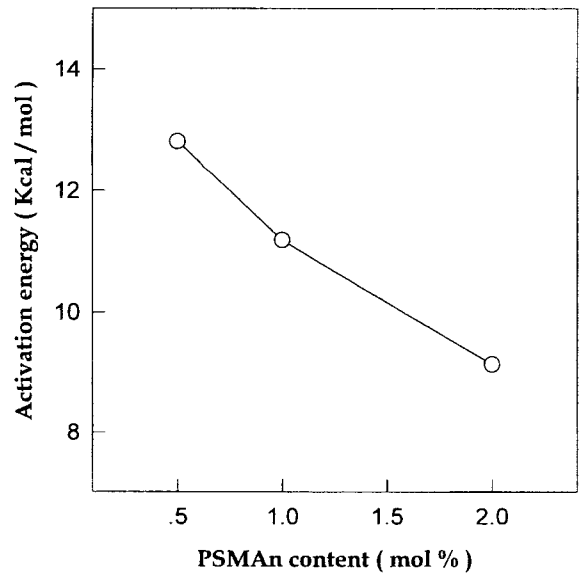


Figure 8. Permeation activation energies calculated from Arrhenius plot.

물과 에탄올간 상호 작용에 의한 짝짓기 현상으로 총괄 및 에탄올의 투과속도가 동시에 증가되어 물에 대한 선택성이 다소 감소되기 때문이다.

그러나 가교 PVA/PSMAn막의 경우에 에탄올의 투과속도는 약간 증가된 정도에서 머물렀고 더 이상 증가되지 않는 제한적 확산성을 나타냈기 때문에 총괄 및 물의 투과속도와 선택도 증가는 PSMAn 함량에 따라 가교 구조와 함께 막내에 도입된 친수성 기에 의해 물의 선택적 흡착과 막내 확산속도를 증가시키는 작용을 했기 때문으로 생각된다.

3.3. 온도에 따른 투과증발거동

Figure 7~10에서는 온도에 따른 가교 PVA/PSMAn 막의 투과증발 특성을 보여주고 있다. 대개의 경우, 투과증발 공정 중 온도가 증가되면 높은 투과속도와 낮은 선택도를 나타낸다. 이러한 투과 거동은 온도가 증가할수록 막 내부에서 고분자 사슬들의 움직임 폭과 빈도 횡수가 증가하기 때문에 막내 자유 부피의 증가로 나타난다. 그리고 이때 만들어지는 자유 부피를 통해서 단일 투과 분자뿐만 아니라 결합된 투과 분자들도 확산 속도가 증가되기 때문에 투과속도는 증가하고, 분리 계수는 감소를 하게 된다. 이와 같은, 온도와 투과속도의 관계는 다음과 같은 Arrhenius식으로 알 수가 있다[17].

$$J = A_p \exp\left(\frac{-E_p}{RT}\right) \quad (4)$$

A_p , E_p 는 각각 투과 빈도 계수와 투과 활성화 에너지이다. 용해-확산 모델에 의하면, 투과속도는 투과 성분의 용해도와 확산도에 의해 결정되기 때문에 투과활성화에너지는 확산 단계에서의 확산 활성화에너지(E_d)와 용해 단계에서의 용해열(ΔH)의 합으로 주어질 수 있다.

$$E_p = \Delta H + E_d \quad (5)$$

용해 단계와 확산 단계에서 투과 분자간의 인력과 투과 분자들의

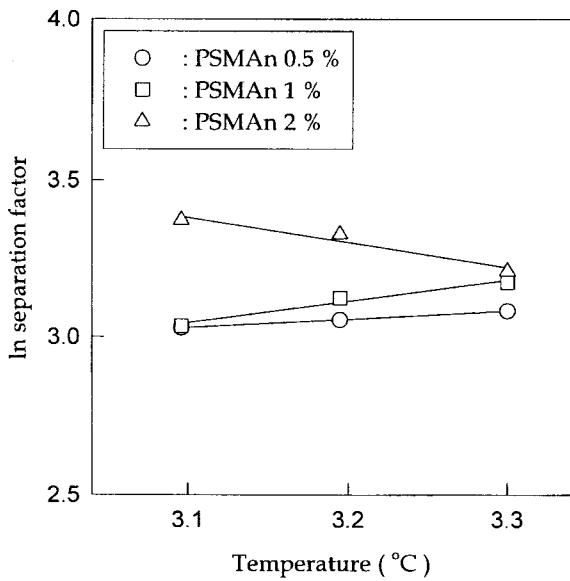


Figure 9. Effect of temperature on the permeation selectivity for the crosslinked PVA/PSMAAn membranes.

가스 행위에 의한 짝짓기 (coupling) 거동이 있을 경우, 용해열과 확산활성화에너지가 달라지게 되며 이에 따라 용해도와 고분자사슬 유동성이 각각 변하여 투과활성화에너지가 달라진다. 보통 투과 성분간의 강한 인력은 투과 성분 분자간의 결합을 야기시켜 투과 단위 크기를 증가시키기 때문에 투과를 위한 더 많은 활성화에너지를 필요하게 하며 반면에 투과 성분의 가스 행위는 막의 유동성을 증가시킴으로써 투과를 위한 활성화에너지를 낮춘다[17]. 이와 같이 투과활성화에너지를 분석하면 투과 성분간의 인력과 가스 행위에 대한 정보를 어느 정도 파악할 수 있으며, 또한 공정 중 발생할 수 있는 막 구조 변화를 활성화에너지를 통해 분석이 가능하다.

따라서, 가교 PVA/PSMAAn막의 구조 변화에 따른 온도 의존성과 투과활성화에너지를 살펴보기 위해 30~50 °C 온도 범위에 대하여 조사하였고, Figure 7과 8에 각각 나타내었다. Figure 7에서는 PSMAAn 함량에 관계없이 식 (4)의 Arrhenius 관계식을 잘 나타내었고, Figure 8에서는 Figure 7의 직선 기울기로부터 계산된 투과활성화에너지의 도식을 통해 PSMAAn 함량이 증가함에 따라 투과활성화에너지 값이 점차 감소하는 현상을 보여주었다. 대개의 경우, 막내 치밀도가 증가하게 되면 용해도가 감소하여 용해열이 커지고 막내 고분자 사슬의 유동성이 감소되기 때문에 확산을 위한 활성화에너지가 커짐으로써 투과활성화에너지는 증가하는 결과를 나타낸다. 그러나, 본 연구에서는 투과활성화에너지가 PSMAAn 함량이 증가할수록 보다 낮은 투과활성화에너지 값을 나타내는 상반된 거동을 나타내었다.

또한, Fujita가 제시한 자유 부피 이론에 의하면, 공급액의 온도 증가는 고분자 사슬의 열적 운동을 증가시켜 막 내부적으로 보다 큰 자유 부피를 만들고 막으로의 흡착과 확산을 촉진시킨다. 따라서, 에탄올과 물의 투과속도는 보다 커지고 선택도는 감소하게 된다[18]. 그러나, Figure 9에 나타난 온도에 따른 투과선택도에서는 2% 가교막의 경우, 오히려 온도가 증가할수록 선택도가 증가하는 현상을 나타냈다. 이러한 결과는 예외적인 경우로서 막내 친수성 그룹에 의한 우선적인 물의 흡착이 상대적으로 크게 기여했기 때문에 나타난 현상으로 여겨진다. 이 부분을 보다 구체적으로 살펴보기 위해, 각 성분별로 투과속도를 온도에 따라 도식하여 Figure 10에 나타내었다. 전반적으로 물과 에탄올의 투과속도는 온도에 따

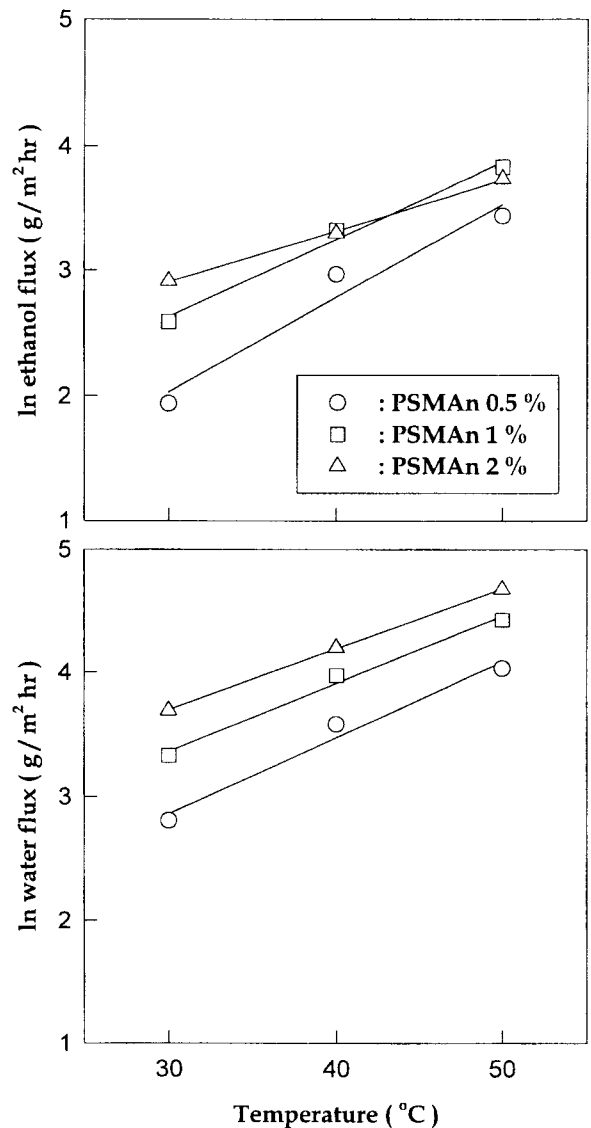


Figure 10. Effect of temperature on each component fluxes of the crosslinked PVA/PSMAAn membranes.

라 선형적으로 증가하는 경향을 나타내었고, 2% 막의 경우, 에탄올의 투과속도 증가폭이 물의 투과속도에 비해 작은 것을 발견할 수가 있었다. 결과적으로, 에탄올보다 물 성분이 보다 빠르게 막 내부로 흡착 및 확산되어 투과되었기 때문에 상대적인 선택성이 증가된 것으로 여겨진다. 이러한 투과 거동을 투과물의 물의 함량과 에탄올과 물의 활성화에너지 차와 관련지어 식 (4)의 Arrhenius 식을 아래와 같이 정리하여 개별 투과활성화에너지 차에 대한 막내 친수성 기의 영향을 살펴보았다[19].

$$y_w = \frac{1}{1 + \frac{A_e}{A_w} \exp\left(-\frac{E_e - E_w}{RT}\right)} \quad (6)$$

여기서, y_w 는 투과된 물의 함량(wt. %)이고, A_w 와 A_e 는 물과 에탄올의 투과 계수, E_w 와 E_e 는 물과 에탄올의 투과활성화에너지이다. 식 (6)은 투과물에서 물의 함량과 물과 에탄올의 투과활성화에너지 차의 관계식으로써, $\Delta E (E_e - E_w)$ 값이 클수록 투과물

Table 1. Activation Energies of Total and Individual Permeation for the Crosslinked PVA/PSMAAn at a Feed Solution of 92 wt. % Ethanol

PSMAAn Content	Activation Energy, Kcal/mol			
	E_{total}	E_{water}	$E_{ethanol}$	$E_{ethanol} - E_{water}$
0.5 %	12.8035	11.9127	14.6546	2.7419
1.0 %	11.1826	10.6911	12.1455	1.4544
2.0 %	9.1285	9.5892	8.0364	-1.5527

에서 물의 함량이 작아지는 상관관계를 나타내게 된다. 따라서, 막의 친수성이 클수록, 막내로 흡착되는 물의 함량이 증가할수록 $E_e - E_w$ 값은 최소값을 갖게 되고, 에탄올에 대한 물의 상대적인 선택도를 $E_e - E_w$ 값으로서 표현할 수가 있게 된다.

먼저, Figure 8과 Figure 10으로부터 총괄 및 에탄올과 물의 투과활성화에너지를 각각 구하여 Table 1에 나열하였고, 선택도와 $E_e - E_w$ 의 상관관계를 살펴보았다. 전반적으로 PSMAAn 함량이 증가할수록 E_p 는 감소하였고, 물의 E_p 는 에탄올의 E_p 보다 대체적으로 낮은 값을 나타냈다. 그러나 2.0% 가교막의 경우, 오히려 E_e 가 약간 더 작은 값을 보여주었다. 또한, $E_e - E_w$ 는 PSMAAn 함량이 클수록 감소되어 2.0% 가교막에서는 음의 부호 값을 나타내었다. 결과적으로, Figure 9에서 보여준 온도에 따른 선택도 거동에 대해 이미 식 (6)에서 설명했던 바처럼 ΔE 가 최소값을 나타낼수록 투과층에서의 물 함량은 많아지기 때문에 PSMAAn의 함량이 0.5%에서 2.0%로 갈수록 상대적으로 높은 선택도를 나타내게 되며, 2.0% 가교막에서 온도에 따라 선택도가 증가하는 것은 E_e 가 E_{total} 값보다 작아 ΔE 가 음의 부호 값으로 감소되었기 때문이라고 나타나는 투과 거동으로 여겨진다.

결국, PSMAAn 함량이 증가할수록 ΔE 값이 작아진다는 것은 막내 친수성 기의 상대적인 상호작용이 주요하게 영향을 끼쳤기 때문에 물성분은 막내로 보다 용이하게 흡착 및 확산되어 투과되었기 때문으로 생각해 볼 수 있고, Table 1에 나타낸 ΔE 의 변화와 Figure 9의 각 직선 decline의 크기 변화에 대한 결과들이 서로 잘 일치하는 것으로부터 이러한 친수성 기의 영향을 충분히 고려해 볼 수 있다. 그리고 Table 1에서 물과 총괄 투과활성화에너지의 편차 값이 E_e 에 비해 작은 것은 물-에탄올 혼합물을 분리할 때 소모되는 에너지가 주로 물분자의 투과에서 생긴 것으로 여겨진다. 또한, 투과활성화에너지(E_p)를 용해-확산 이론에 따라 확산 및 흡착에 대한 활성화에너지 함으로 표현하면 식 (7)과 같이 된다.

$$E_p = E_s + E_d \quad (7)$$

여기서, E_d 는 확산활성화에너지이고, E_s 는 흡착활성화에너지로서 실제 활성화에너지에서 고분자 막과 투과물 사이의 상호작용이 약한 경우에는 확산에 비해 영향이 적기 때문에 거의 무시되는 항이다[20-21]. 식 (7)을 바탕으로 Table 1에 나타낸 투과활성화에너지에 대한 투과 거동을 살펴보면, 제조된 가교 PVA/PSMAAn막의 경우, 에탄올과 강한 상호작용이 없는 것으로 고려할 수 있으므로, 에탄올의 E_p 항을 무시할 수 있고, 에탄올의 E_p 는 E_d 에 의해 결정되므로 물의 E_p 보다 높은 값을 갖게 된다. 그리고 PSMAAn 함량에 따라 에탄올 E_p 도 막내 친수성 기의 영향 때문에 막내 물의 흡착량이 증가되어 에탄올이 보다 용이하게 확산될 수 있도록 에너지를 낮춰 에탄올의 E_d 값을 감소시켜 준다. 따라서, 에탄올 E_p 는 점차 감소하는 결과를 나타내게 되고, 물의 E_s 값이 가장 큰 2.0%

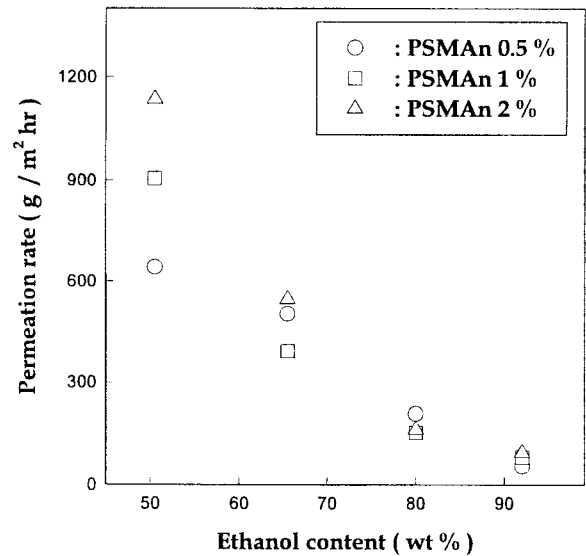


Figure 11. Permeation rate as a function of ethanol content in the feed at 40 °C.

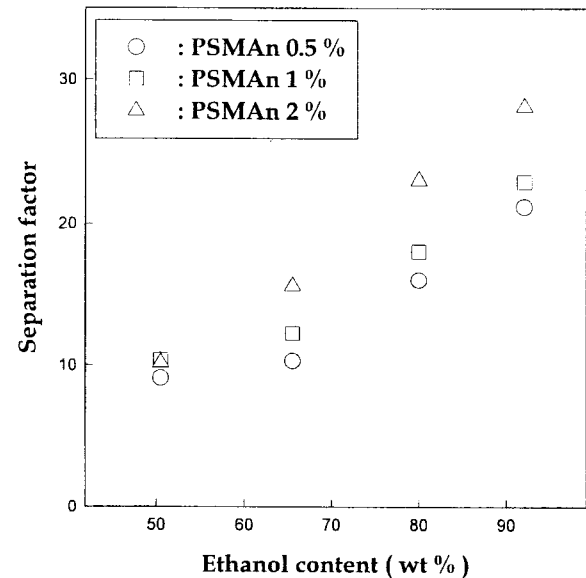


Figure 12. Separation factor as a function of ethanol content in the feed at 40 °C.

가교 막에서 에탄올의 E_d 값이 최소값을 갖게 된 것으로 생각된다.

3.4. 공급액 조성 변화에 따른 투과증발거동

여러 조성에 대한 투과증발 결과를 Figure 11부터 Figure 13까지 나타내었다. 전반적으로 공급액내 물의 함량이 많으면 투과량은 증가하였고, 선택도는 감소하였으며, 물의 함량이 적어지면 투과량은 상대적으로 감소하였지만 선택도는 증가되는 일반적인 투과증발 거동을 나타냈다. 그리고 여러 조성에서의 PSMAAn 함량에 따른 투과 거동은 가교 구조와 막내 도입된 친수성 기의 상관관계로서, 낮은 농도의 에탄올 조성에서는 막내 도입된 친수성 기의 영향 때문에 가교 구조가 더 치밀해 졌음에도 불구하고 PSMAAn의 함량이 증가할수록 총괄 투과도는 증가하였고, 물의 선택도는 상대적으로 감소되었다. 그러나 고농도의 에탄올 조성에서는 가교 구조와

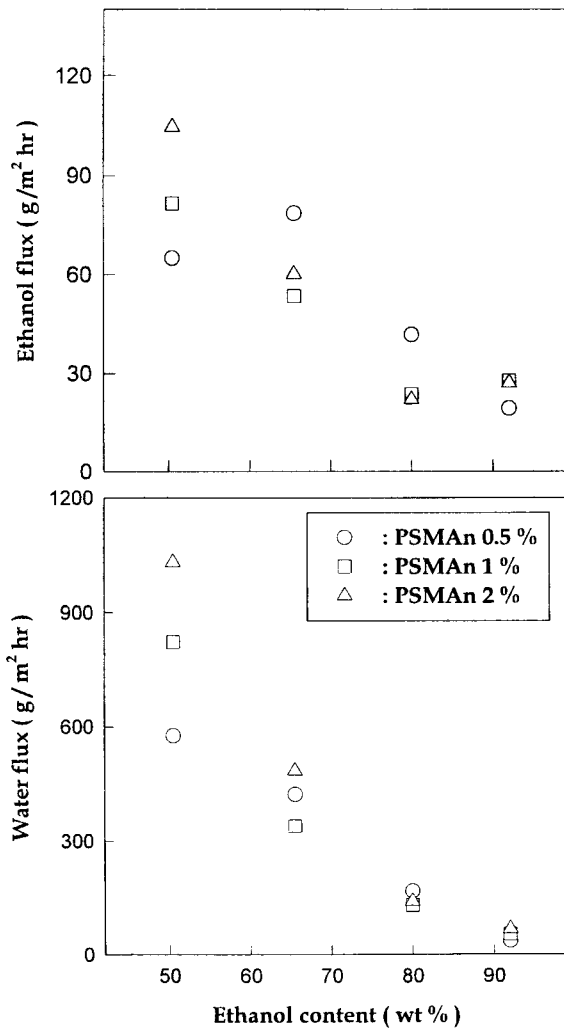


Figure 13. Each component fluxes as a function of ethanol content for the crosslinked PVA/PSMA membranes at 40 °C.

친수성 기의 효과가 복합적으로 영향 주었기 때문에 상대적인 총괄 투과도와 선택도는 PSMA 함량이 증가할수록 증가되었다. 결국, 가교 함량에 따라 생성된 친수성 기는 공급액내 물에 대한 상대적인 친화력과 가소화 작용에 영향을 주는 것으로 생각된다. 따라서, 물의 함량이 높은 공급액에서는 가교 구조보다 가소화에 따른 투과 거동을 보이게 되고, 물의 함량이 작으면 가교 구조와 친수성 기에 의한 투과증발 특성을 나타내는 것으로 생각된다.

이러한 결과에 대한 후자의 투과 현상은 이미 3.2절에서 설명한 바와 같고, 전자의 친수성 기에 의한 가소화 작용을 살펴보기 위해 Figure 13에 여러 에탄올 조성에서의 PSMA에 따른 개별 투과도를 도식하였다. 낮은 농도의 에탄올 조성으로 접근할수록 물의 투과속도 증가에 따라 에탄올의 투과속도도 PSMA 함량이 커질수록 증가하였고, 높은 농도의 에탄올 조성에서는 물의 투과속도가 PSMA 함량에 따라 여전히 증가된 반면 에탄올의 투과속도는 1.0%, 2.0%, 0.5%순으로 감소되는 결과를 나타냈다. 일반적으로, 물-에탄올 혼합물의 투과증발에서 막 내부적인 가소화 작용은 상대적 친수성에 따라 발생되기 때문에 막과 물분자의 상호작용이 커질수록 가소화 정도는 증가하게 된다. 그리고, 이러한 가소화 조건하에서 물-에탄올 상호간은 짝짓기 효과를 나타내기 때문에 총괄 투과속도에서 에탄올의 투과속도는 물분자의 투과속도에 따라

증가되므로 선택도는 상대적으로 감소하게 된다. 그러나, 가소화 현상이 적거나 없는 경우에는 막과 특정 성분과의 상호작용에 의해서만 선택적 투과가 이뤄지므로 막내 친수성 기는 물에 대한 흡착과 확산 속도를 증가시키는 작용을 하게 된다. 그러므로, 막내로 흡착되는 물의 함량과 투과속도는 막내 친수성 정도에 따라 달라지게 된다. 따라서, 낮은 에탄올 조성에서는 PSMA 함량이 클수록 물분자에 의한 가소화 효과는 상대적으로 커지기 때문에 2.0%, 1.0%, 0.5% 순으로 총괄 및 물과 에탄올의 투과속도는 증가된 것이고, 높은 에탄올 조성에서는 물에 의한 가소화 영향보다 가교 구조와 막내 친수성 기의 복합적인 영향 때문에 총괄 및 물의 투과속도는 2.0%, 1.0%, 0.5% 가교막 순으로 증가되나, 에탄올은 1.0% 2.0% 0.5% 순으로 감소되는 투과 결과를 나타낸 것으로 여겨진다.

4. 결 론

본 연구에서는 친수성과 소수성의 적절한 조합체인 스티렌-무수말레인산 교대 공중합체를 이용하여 가교 정도가 다른 폴리비닐알콜막을 제조하였고, 물-에탄올 혼합물 분리에 있어 가교 정도에 따른 투과증발 거동을 연구하였다. PSMA 함량에 따른 팽윤 및 흡착 거동은 PSMA 함량이 증가함에 따라 막내로 흡착된 물의 함량이 증가하였고, 팽윤은 다소 감소하다 증가하는 거동을 나타냈다. 이는 막내의 친수성의 영향이 지배적으로 작용했기 때문으로 고찰되었다. 그리고 92 wt. % 에탄올 수용액에서는 막내 PSMA의 함량에 따라 가교 정도가 증가하였음에도 불구하고 투과량과 선택도는 증가하였다. 이러한 결과는 가교 구조의 영향과 친수성 기의 영향이 복합적으로 발생하였기 때문으로 보여졌다. 또한, 온도에 따른 투과 거동은 Arrhenius식 거동을 따랐고, 2%막의 경우 선택도와 투과도가 모두 증가되는 투과증발 특성을 나타냈다. 공급액 조성이 미치는 투과 거동은 물의 함량이 많을수록 막내 친수성의 영향으로 물의 가소화 작용 때문에 투과도는 증가하고 선택도는 감소하였으며, 에탄올의 함량이 증가하면 가소화 작용이 작아져 막과의 상호작용에 의한 선택적 투과 현상이 일어났기 때문에 투과도는 다소 감소했으나 선택도는 증가한 결과들을 나타냈다.

사 용 기 호

- A : 막의 유효면적
- A_e : 에탄올의 투과계수
- A_w : 물의 투과계수
- A_p : 투과계수
- E_p : 투과 활성화에너지
- E_d : 확산 활성화에너지
- E_s : 흡착 활성화에너지
- E_e : 에탄올의 투과활성화에너지
- E_w : 물의 투과활성화에너지
- F_{water}, F_{ethanol} : 공급액에서의 물과 에탄올의 무게분율
- J : 투과도
- P_{water}, P_{ethanol} : 투과물에서의 물과 에탄올의 무게분율
- R : 기체 상수
- S_w : 팽윤비
- T : 투과시간
- W_s : 막의 흡착무게
- W_d : 막의 건조무게
- W : 막의 무게
- y_w : 투과된 물의 함량
- α_{water/ethanol} : 물에 대한 투과선택도

ΔH : 확산단계에서의 용해열

참 고 문 헌

1. D. R. Seok, S. G. Kang, and S.-T. Huang, *J. Membr. Sci.*, **33**, 71(1987).
2. I. Blume, J. G. Wijmers, and R. W. Baker, *J. Membr. Sci.*, **49**, 253(1990).
3. H. L. Fleming and C. S. Slater, in "Membrane Handbook," ed. by W. S. W. Ho and K. K. Sirkar, Van Nostrand Reinhold, New York, 105(1992).
4. J. Néel, in "Pervaporation Membrane Separation Processes", ed. by R. Y. M. Huang, Elsevier, Amsterdam, 1(1991).
5. R. A. Sheldon and E. V. Thompson, *J. Membr. Sci.*, **19**, 39 (1984).
6. F. W. Greenlaw, R. A. Sheldon, and E. V. Thompson, *J. Membr. Sci.*, **2**, 41(1985).
7. Y. S. Kang and H. C. Park, *Polym(Korea)*, **14**, 2(1990).
8. B. Raghunath and S. T. Hwang, *J. Membr. Sci.*, **65**, 147 (1992).
9. M. Tsuyumoto, K. Akita, and A. Teramoto, *Desalination*, **103**, 211(1995).
10. J. G. Jegal and K. H. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 1177 (1996).
11. M. Goto, A. Shiosaki, and T. Hirose, *Sep. Sci. Techn.*, **29**, 1915(1994).
12. A. Mochizuki, Y. Sato, H. Ogawara, and S. Yamashita, *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 385(1990).
13. C. K. Yeom, J. G. Jegal, and K. H. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 1561(1996).
14. H. Yanagishita, T. Nakane, H. Nozoye, and H. Yoshitome, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 565(1993).
15. R. Y. M. Huang and X. S. Feng, *Sep. Sci. Technol.*, **28**, 2035(1993).
16. S. G. Kim, G. T. Lim and S. W. Park, *J. Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **9**, 469(1998).
17. J. Néel, in "Pervaporation Membrane Separation Processes", ed. by R.Y.M. Huang, Elsevier, Amsterdam, 33(1991).
18. H. Fujita, *Fortschr. Hochpolym.-Forsch.*, **3**, 1(1991).
19. Z. H. Ping, Q. T. Nguyen, R. Clement, and J. Neel, *J. Membr. Sci.*, **48**, 297(1990).
20. I. Cabasso, J. Jagur-Grodzinski, and D. Vofsi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 2137(1974).
21. C. Larchet, G. Bulvestre, and M. Guillou, J. Neel, *J. Membr. Sci.*, **17**, 263(1984).