

PVA/PSSA-MA막을 이용한 수증기 투과 성능에 관한 연구

윤 태 일 · 서 무 영 · 조 현 일 · 하 성 룡* · 남 상 용** · 임 지 원†

한남대학교 공과대학 화학공학과

*(주)에어레인

**경상대학교 고분자공학과

(2006년 5월 12일 접수, 2006년 6월 12일 채택)

Performance Investigation of Water Vapor Permeation Using PVA/PSSA-MA Membranes

Tae Il Yun, Moo Young Seo, Hyun Il Cho, Seong Yong Ha*, Sang Yong Nam**, and Ji Won Rhim†

Department of Chemical Engineering, Hannam University, 133 Ojung Dong, Daeduk-Gu, Daejeon 306-791, Korea

*AIRRANE Co., Ltd. 217-2 Shinsung-Dong, Yuseong-Gu, Daejeon 305-805, Korea

**Department of Polymer Science and Engineering, Engineering Research Institute,
Gyeongsang National University, Jinju 600-791, Korea

(Received May 12, 2006, Accepted June 12, 2006)

요 약: Poly(vinyl alcohol) (PVA)와 가교제 poly(styrene sulfonic acid-co-maleic acid) (PSSA-MA)을 적용하여 제조된 막을 이용하여 수증기 및 공기에 대한 막 투과 실험을 하였다. 또한 PVA/PSSA-MA막에 대한 PSSA-MA의 함량별로 접촉각을 측정하였으며 함량이 3 wt%에서 접촉각이 가장 낮았고 함량이 증가할수록 접촉각은 증가하였다. 35°C에서 PSSA-MA 함량 변화에 따른 수증기 투과도는 7 wt%에서 15300 Barrer (1 Barrer = 10^{-10} cm³(STP)·cm/cm²·s·cmHg)로서 최대를 나타내었다. 그리고 25°C에서 PVA/PSSA-MA막의 수증기 투과 성능은 35°C와 유사한 경향을 보였다. 공기의 투과도는 PSSA-MA의 함량이 7 wt%에서 최대가 되었으며 35°C에서 146 Barrer를 나타내었고, P(H₂O)/P(Air)는 25°C에서 109.2로 최대를 나타내었다.

Abstract: The crosslinked poly(vinyl alcohol) (PVA) membranes with poly(styrene sulfonic acid-co-maleic acid) (PSSA-MA) were used to measure the water vapor and air permeabilities at 25 and 35°C. In addition, the contact angles of crosslinked PVA membranes were observed and increased with PSSA-MA contents. The water vapor permeability of 15300 Barrer (1 Barrer = 10^{-10} cm³(STP)·cm/cm²·s·cmHg) was shown the maximum value at 35°C when PSSA-MA= 7 wt% membrane was used. The gas permeability of 146 Barrer was indicated the maximum at PSSA-MA= 7 wt% at 35°C and P(H₂O)/P(Air) was the highest value 109.2 at 25°C.

Keywords: poly(vinyl alcohol), total heat exchange membrane, dehydration, vapor permeation, gas permeation

1. 서 론

일반생활, 산업, 의료분야 등 주어진 실내공간에서 사람 또는 물품을 대상으로 온도, 습도 등은 중요한 요소이다. 쉽게는 환기를 시켜 공간내의 유해성분의 조성을 떨어뜨릴 수 있지만 한계가 있다. 환기는 창문이나 환기통을 이용하는 자연환기와 송풍기나 환풍기를 사

용해 실내 공기를 창 밖 공기와 교환하는 강제환기로 나뉘며, 이는 전열교환 방식과 현열교환 방식으로 구분된다. 전열교환 방식이란 공기 중 기체의 열량(현열) 및 수분의 열량(잠열)을 전열교환막을 특수가공 해서 만든 고투습 열교환기를 이용함으로써 제어하는 것이다. 이에 비해 현열교환 방식은 공기 중 기체의 열량, 즉 온도만 금속제 또는 폴리에틸렌으로 제작한 열교환기로 제어하는 것을 말한다. 금속 재질의 현열교환기가 수분 이동에 따른 잠열 회수능력이 없기 때문에 전열교환 방

†주저자(e-mail : jwrhim@mail.hannam.ac.kr)

식이 현열교환 방식에 비해 약 2.5배 에너지 회수율이 높은 편이다. 즉 전열교환 방식은 고투습 교환기를 통해 공기 중 온도 및 습도를 제어하기 때문에 재실자에게 쾌적함을 주지만 현열교환 방식은 온도만 제어하기 때문에 실내가 건조해지는 단점이 있다. 국내에서는 습기가 높아 전열교환 방식에 대한 선호도가 높은 편이다. 습기제거에 있어 가장 널리 사용되는 기술은 cooling coils, fixed adsorbent beds, absorption tower 그리고 rotary wheel desiccant 등이 있다[1]. 이러한 방법들은 부피가 크고, 증기 상에서 변화 또는 건조제의 재생에 있어 많은 에너지가 소모된다[2]. 단점을 줄이기 위한 막 기술의 발전은 새로운 대체방법으로 떠오르고 있다. 최근 몇 년간, 대기 중 수분제거에 관한 막 공정은 안정적인 상태와 긴 수명과 낮은 에너지 소비를 갖는 연속공정이 가능하게 발전되어왔다[3]. 막 공정의 적용은 전기가 필요 없고, 일정한 노점을 가지며 설치공간을 적게 차지하는 등의 이점을 가지고 있다. 또한 이러한 공정은 기존의 냉각식, 흡착식 제습공정에 비해 에너지 소모가 적고 친환경적인 공정으로 적당한 크기로 설치가 가능하며, 모듈화가 가능하다는 장점이 있어 향후 산업용압축가스시장을 중심으로 성장이 가능성 크다. 제습 막공정은 공기제어, 의학기술, 전자산업 등 여러 분야에 응용될 수 있으며 건조 시 발생하는 수증기를 응축시켜 정수과정을 거쳐 정수기와 드라이어를 합쳐 귀한 열대우림 지역에서도 사용이 가능하다[4].

본 연구에서는 수증기에 대해서는 높은 투과 성질을 지니며 다른 기체에 대해서 barrier 역할을 하는 것으로 잘 알려져 있는 poly(vinyl alcohol) (PVA)을 기본고분자로 선택하였다. 또한 친수성을 포함하고 있는 poly(styrene sulfonic acid-co-maleic acid) (PSSA-MA)으로 함량을 변화시켜가며 가교한 후 수증기 및 공기 투과실험을 수행하여 공기 중 수증기 제거능력에 대해 조사하였다.

2. 실험

2.1. 실험 재료 및 시약

충분히 가수화된(99.9%) PVA (Aldrich Co. Milwaukee, USA)는 평균분자량이 89,000~98,000이고, poly(styrene sulfonic acid-co-maleic acid)(PSSA-MA)는 평균분자량 30,000 (Aldrich Co. Milwaukee, USA)인 것을 구입하여 정제 없이 사용하였다. 초순수는 Younglin

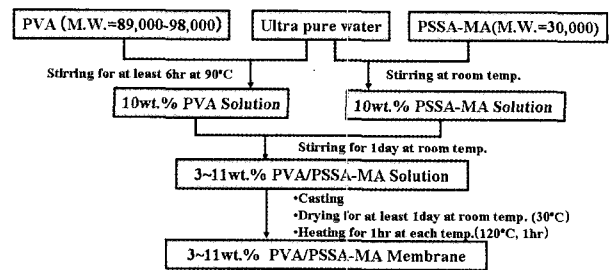


Fig. 1. Preparation of PVA/PSSA-MA membrane.

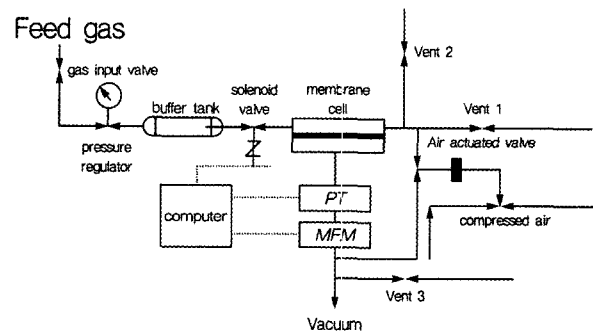


Fig. 2. Schematic diagram of gas permeation apparatus.

Pure Water System (Seoul, Korea)으로 생산 사용하였다.

2.2. 막 제조

PVA 10 wt% 수용액은 건조시킨 PVA를 90°C의 초순수에서 6시간 동안 녹여 제조하였다. PSSA-MA 10 wt% 수용액은 하루이상 교반하였다. PVA 10 wt% 수용액에 PSSA-MA 3~11 wt%을 혼합하여 상온에서 12시간 이상 상온에서 충분히 교반하여 Gardner knife를 이용하여 Plexiglass에 casting한 다음 상온에서 건조시켰다. 건조된 막을 120°C에서 1시간 동안 열을 가하여 가교하였다[5]. 막의 두께는 25~30 μm로 제조하였다.

2.3. 막의 기체투과 및 수증기 투과 특성 실험

기체 투과실험은 BS Chem. Co (Taejon, Korea)에서 구입한 GPA-2001 기체 투과장치를 이용하여 측정하였다. 원액조의 압력은 5기압이며, permeate 부분은 진공 상태에서 기체 투과 실험을 수행하였다. 유효 막 면적은 14.7 cm²를 사용하였고, 온도는 25~35°C로 기체 투과 실험을 진행하였다. 막내에 잔존하는 수분 및 불순물을 완전히 제거하기 위해 충분한 시간동안 진공을 유지시켜 안정화시킨 후 투과실험을 수행하였다. GPA-2001은 연속흐름법에 의해 측정하며 막하부에 발생한 투과물을 연속적으로 흐르게 하여 시간에 따른 흐름변

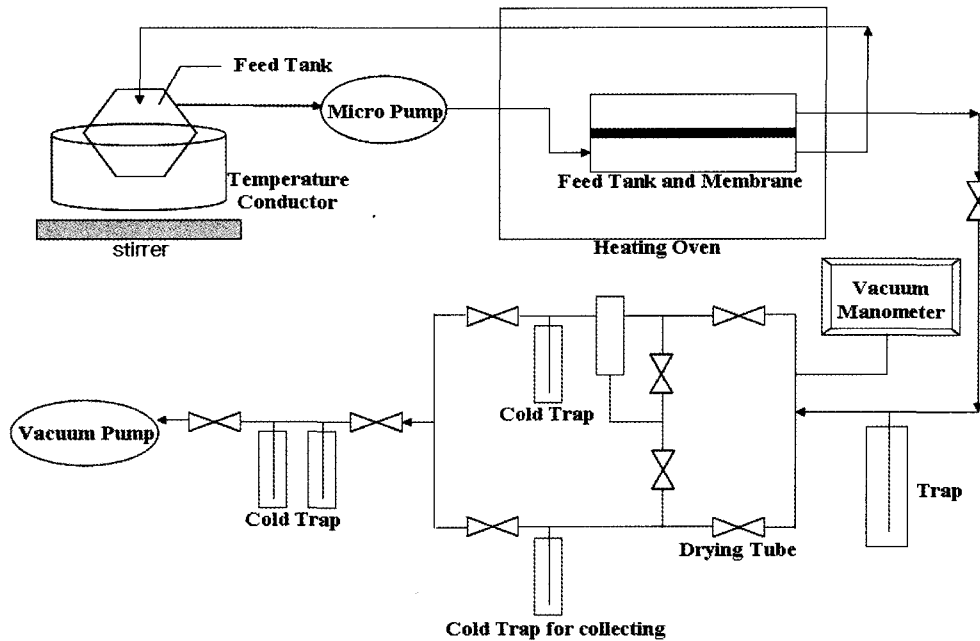


Fig. 3. Schematic diagram of vapor permeation apparatus.

화를 감지하는 정확성 및 신속성을 갖춘 장치이다. 본 실험에 사용한 GPA-2001에 대한 개략도를 Fig. 2에 나타내었다[6].

본 연구에서 사용된 수증기 투과 실험장치에 대해 Fig. 3에 나타내었다. 투과셀은 각 조성에 따른 공급액이 온도에 따라 공급액의 포화 증기가 막표면에 공급될 수 있도록 설계되었다. 수증기투과 실험은 25~35°C에서 실험하였으며, 막의 유효 단면적은 19.63 cm²이며 원액조는 1 L의 용량을 갖는다. 원액조의 온도를 유지하기 위해 항온조를 설치하였고, Feed는 마이크로 펌프에 의해 셀의 밑 부분을 통해 공급되며 윗부분을 통해 셀을 빠져 나간다. 단, 공급액이 과량 공급되어 막의 표면과 직접 접촉하지 않도록 유량을 조절하였다. 또한 투과 셀을 온도가 일정하게 유지되는 오븐 안에 설치하여 투과 셀 내부의 공급액과 동일한 온도를 유지해 줌으로써 포화증기가 응축되는 것을 방지 하였다. 투과측 압력은 진공펌프를 이용하여 5×10⁻⁴ (Torr)의 일정한 압력을 유지하였으며 정상상태 조건에 도달한 후 일정한 시간 간격으로 투과된 시료의 무게를 측정하여 투과도를 계산할 수 있다.

2.4. Contact Angle, TGA and FT-IR Spectra
 접촉각의 측정 장치는 Rame-hart, Inc model 100-00을 사용하였다. 제조된 PVA/PSSA-MA막을 유리판에

고정시킨 후 제조된 막 위에 초순수를 2 μL를 이용하여 떨어뜨리고 5초안에 양쪽의 접촉각을 측정하였다. 모든 결과는 10회 이상 측정하여 평균값으로 나타내었다. 제조된 막의 물성과 친수성기 부여에 대해 TGA, FT-IR을 측정하였다. 열중량 분석(TGA) (TA Instruments TGA 2050, New Castle, DE, USA)로 측정온도는 50~700°C에서 10°C/min, 질소상태에서 측정하였다. FT-IR은 Nicolet IR 860 spectrometer (Thermo Nicolet, Madison, WI, USA)을 사용하였으며 wavenumber range 4000~500 cm⁻¹에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Characterization

제조된 막을 이용하여 수증기와 기체의 선택적 투과 연구를 위해 수증기 및 공기투과실험을 수행하였다. Contact angle을 통한 막의 친수성 정도를 간접적으로 측정하였으며, FT-IR을 통하여 친수성기의 부여 정도를 알아보았다. 또한 PSSA-MA 함량 변화를 통한 막의 열적 성질을 알아보았다.

3.1.1. Contact Angle

고체 표면이 물을 튕긴다든가 물에 잘 젖는 현상은 고분자 재료뿐만 아니라 금속과 세라믹에 있어서도 표

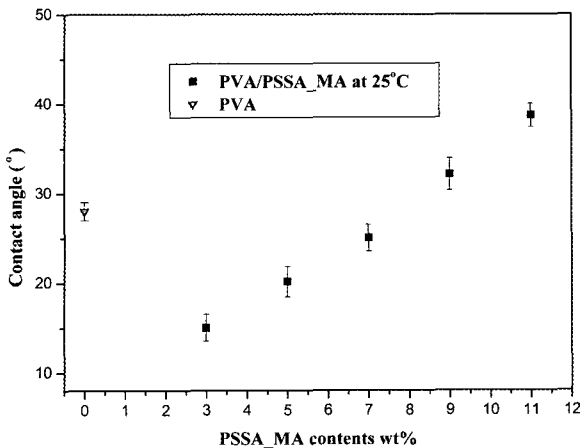


Fig. 4. The contact angle of PVA/PSSA-MA membrane.

면의 성질을 나타내는 하나의 가늠으로 매우 중시되고 있다. 물에 의한 젖음을 정량적으로 사용하는 것이 접촉각(Contact angle)이다[7]. PVA/PSSA-MA막은 PSSA-MA 3~11 wt% 도입하여, 제조된 막 중에서 함량이 3 wt%에서 접촉각이 친수성이 가장 많이 도입된 형태로 나타났다. PVA의 가교반응은 -OH기와 -COOH기가 함께 일어나는데, 이와 같은 반응이 다른 5, 7...%보다 낮기 때문에 -OH기로 인하여 친수성이 그대로 유지되기 때문이라 사료된다. 즉, PSSA-MA 함량이 증가할수록 PVA의 -OH기와 PSSA-MA의 -COOH기가 반응으로 인하여 많이 소진되어 -SO₃H기는 증가하지만 친수성이 오히려 감소하는 것으로 보인다.

3.1.2. TGA (Thermogravimetric Analysis)

TGA는 50°C 에서 700°C 사이에서 10°C/min로 열을 가하여 질소 대기상태에서 막의 열적 성질을 평가하였다. 고분자에서 주사슬의 열적분해, 열적탈황화, 열적산화에 대해 평가할 수 있었다. 처음 150°C에서 처음으로 중량의 감소가 나타났다. 이것은 막이 흡수한 물 분자의 손실로부터 발생한 것으로 사료된다. 물분자는 막의 Void Volume과 표면으로부터 잔존하고 있는 형태로 초기에 손실되어 TGA 초기에 막의 중량 손실로 나타났다. 그리고 고분자 사슬의 수소결합으로부터 -SO₃H groups의 손실도 함께 일어나는 것으로 판단된다. PSSA-MA의 함량 증가와 함께 고분자막의 열적 분해 온도가 낮아지는 경향을 나타낸다. 두번째 중량 감소 영역은 150~300°C 사이에서 발생하였다. 고분자막의 탈황으로부터 Sulfonic Acid그룹의 손실과 관련 있음을

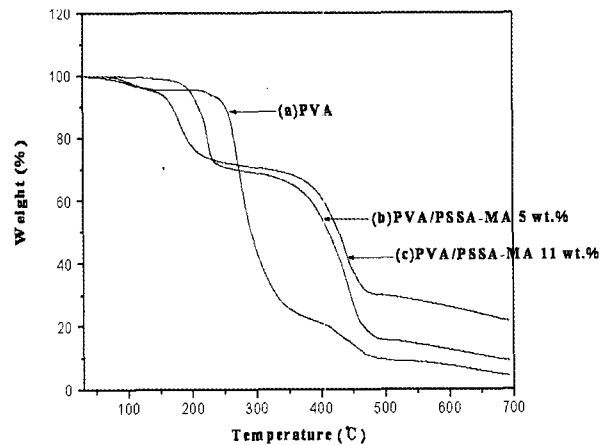


Fig. 5. TGA curves of PVA/PSSA-MA membranes.

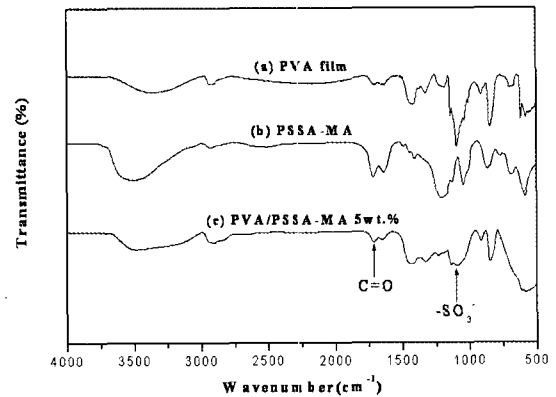


Fig. 6. FT-IR spectra of PVA/PSSA-MA membrane.

예상할 수 있다. 세 번째 중량 손실영역은 400°C 주변 영역으로 이것은 PVA 주사슬의 완전한 분해로 판단된다. 고분자 막에서 PVA에 함유된 PSSA-MA의 함량 증가와 함께 열적 분해온도는 감소하는 경향을 나타내었으며 이러한 것은 PSSA-MA의 함량 증가와 함께 막의 가교정도에 영향이 있음을 의미한다. 가교도의 증가와 함께 막의 열적 성질 역시 향상됨을 알 수 있다.

3.1.3. FT-IR Spectra

Fig. 5에서 나타난 PVA/PSSA-MA막의 FT-IR 3000~3500/cm에서 hydroxyl stretching band를 확인할 수 있었고, 1710~1750/cm에서 PSSA-MA에서의 carboxyl group을 확인 할 수 있었다. 1100/cm에서 PSSA-MA에서 도입된 -SO₃의 존재를 알 수 있었다. FT-IR을 통해서 제조된 막에서의 친수성기 존재 유무를 확인 할 수 있었다. Fig. 5에서 3000~3500/cm에서 hydroxyl stretching band, 1710~1750/cm에서 PSSA-MA에서의 car-

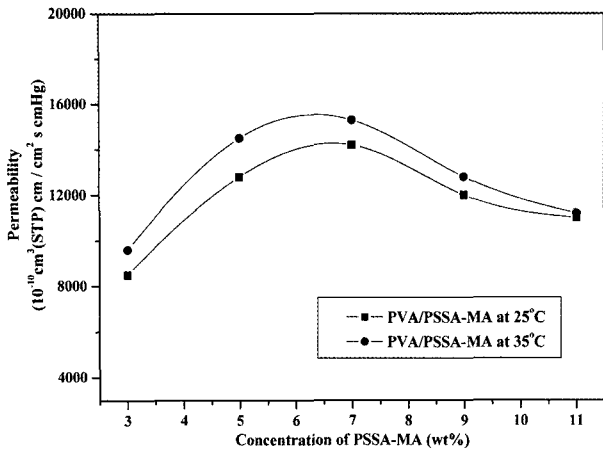


Fig. 7. Water vapor permeation of PVA/PSSA-MA membranes at 25 and 35°C.

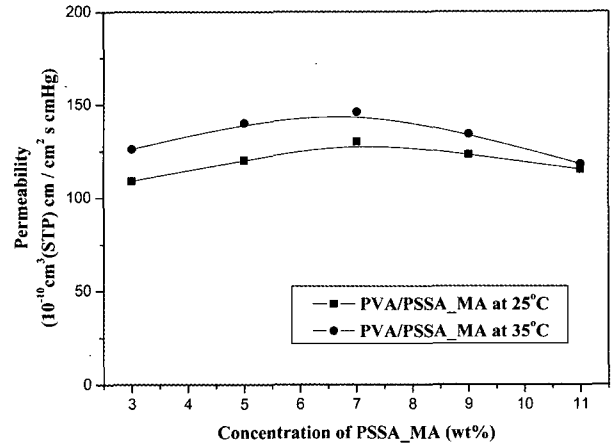


Fig. 8. Gas Permeation of PVA/PSSA-MA membrane at 25 and 35°C.

boxyl group을 확인 할 수 있었다. 1100/cm에서 PSSA-MA에서의 $-SO_3^-$ 를 나타낸다.

3.2. 수증기 투과성질과 온도의 영향

3.2.1. 온도별 수증기 투과량

120°C에서 제조된 PVA/PSSA-MA 막을 이용하여 25, 35°C에서 증기투과 장치를 이용하여 수증기 투과량을 측정하였으며 Fig. 7은 온도별 PSSA-MA 함량 변화에 따른 투과량 변화를 나타내었다. 35°C PSSA-MA 7 wt%에서 투과량이 최대로써 15300 Barrer ($1 \text{ Barrer} = 10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$)를 나타내었다. PSSA-MA 함량이 증가하면서 투과량이 감소하였으며, 이것은 가교제 함량이 많아짐에 따라 제조된 막의 가교로 인한 자유부피 감소로 친수성기의 영향이 감소함으로 사료된다. 25°C에서 수증기투과량 또한 7 wt%에서 우수한 투과성능을 나타내었고, 온도가 증가함에 따라 투과량이 증가함을 알 수 있었다. 그리고 수증기 투과량은 35°C와 유사한 투과량을 나타내었으며 PSSA-MA의 함량이 3 wt%에서 11 wt%까지 유사한 거동을 나타내었다. PSSA-MA 함량이 증가할수록 온도별 투과량의 차이가 줄어들었고, 7 wt%에서 투과도가 최대값을 갖는 것은 물과 7 wt% 막과의 열역학적 측면(sorption)과 kinetic 측면(확산)에서 함께 최대가 되기 때문이라 사료되고, 이는 더욱더 심도 있는 연구가 필요하다.

3.3. 막의 기체투과와 기체 선택도

3.3.1. 온도별 기체 투과도 및 투과선택도

35°C에서의 기체 투과량은 PSSA-MA의 함량이 7

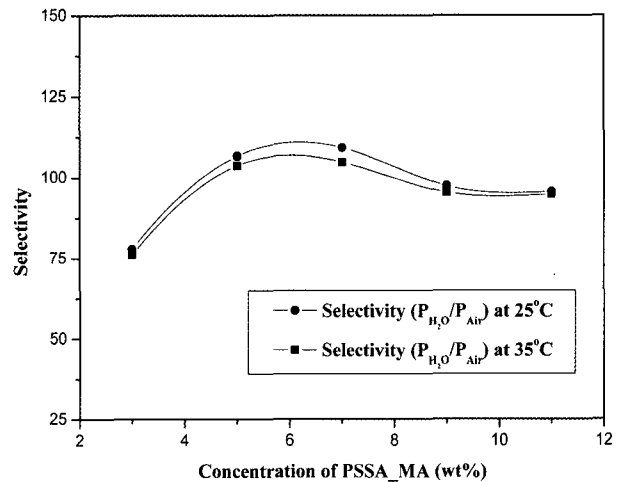


Fig. 9. Selectivity of PVA/PSSA-MA membrane at 25 and 35°C.

wt%에서 최대값인 146 Barrer를 보여주었다. $P(H_2O)/P(Air)$ 에 대한 기체 선택도를 Fig. 9에 나타내었다. PSSA-MA 함량이 3, 5, 7, 9, 11 wt%에서 기체투과량에 대한 투과 선택도 $P(H_2O)/P(Air)$ 는 각각 76.1, 103.5, 104.7, 95.5, 94.9를 나타내었다. 25°C에서도 PSSA-MA 7 wt%에서 최대였으며 기체투과량은 130 Barrer를 얻을 수 있었다. 35°C에서 $P(H_2O)/P(Air)$ 에 대한 기체선택도는 가교제 함량별로 각각 77.9, 106.6, 109.2, 97.5, 95를 나타내었다. 이러한 거동은 수증기투과와 유사한 거동을 나타내었으며, 온도가 증가 할수록 선택도는 감소하는 경향을 나타내었다.

4. 결 론

PVA와 가교제 PSSA-MA를 적용하여 제조된 막을 이용하여 제습 또는 전열교환 막공정 적용을 위한 수증기 투과성능 및 Air에 대한 막의 투과 선택도에 대한 막 특성 실험에서 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 120°C, 1 hr의 가교조건에서 가교제의 함량 변화에 따른 최적화된 가교제 함량은 PVA/PSSA-MA 7 wt%이며 우수한 투과 선택도를 나타냄.

2) 수증기 투과실험을 통해 35°C PSSA-MA 7 wt%에서 투과량이 15300 Barrer, 기체투과량은 146 Barrer로 최대를 나타내었으며, 25°C에서 투과선택도는 109.2를 나타내었다. 온도 증가와 함께 투과 선택도는 감소하는 경향을 나타냄.

3) 제조된 PVA/PSSA-MA막을 통해 기체 투과 및 수증기 투과 실험 결과 향후 제습막 및 전열교환막 공정에 적용될 수 있는 소재로서의 높은 잠재적 성능을 보임.

감 사

본 연구는 산업자원부 성장동력, 중기거점/차세대 신기술 개발사업의 지원으로 수행되었기에 이에 감사드립니다(10016676-2005-12).

참 고 문 헌

1. L. Z. Zhang and Y. Jiang, "Heat and mass transfer in a membrane-based energy recovery ventilator" *J. Membr. Sci.* **163** 29-38 (1999).
2. G. W. Brundrett, "Handbook of Dehumidification Technology", ButterWorths, London (1987).
3. U. Sander and H. Janssen, "Industrial application of vapour permeation", *J. Membr. Sci.*, **61**, 133-129 (1991).
4. S. Y. Nam, Y. J. Kim, S. W. Cheon, and J. W. Rhim, "Removal of VOCs from water by vapor permeation through PU/PDMS membrane", *Membrane J.*, **14**(2), 157 (2004).
5. Moon-Sung Kang, Young-Jin Choi and Seung-Hyeon Moon, "Water-swollen cation-exchange membranes prepared using poly(vinyl alcohol) (PVA)/poly(styrene sulfonic acid-co-maleic acid) (PSSA-MA)" *J. Membr. Sci.*, **207** Issue 2, 157-170 (2002).
6. 염충균, 이정민, 홍영택, 김성철, "연속흐름방식에 의한 기체투과특성 측정 및 분석" *Membrane J.*, **9**(3), 141-150 (1999).
7. Takasgi Nishino, Masashi Meguro, and Katsuhiko Nkamae, "Poly(vinyl alcohol) with low surface free energy by fluorination", *International Journal of Adhesion & Adhesives*, **19**, 399-403 (1999).