

포스터 발표P-9

**불소화알콜의 에스테르화 막반응기를 위한  
새로운 PVA막의 제조와 투과증발특성**

**안상만<sup>\*,</sup>, 장봉준<sup>\*</sup>, 김정훈<sup>\*</sup>, 이수복<sup>\*</sup>, 이용택<sup>\*\*</sup>**

**<sup>\*</sup>한국화학연구원 계면재료공정연구실,  
<sup>\*\*</sup>충남대학교 화학공학과**

**Preparation of novel PVA membranes and their  
pervaporation properties for esterification membrane  
reactor of TFEMA**

**Sang-Man Ahn<sup>\*,</sup>, Bong-Jun Chang<sup>\*</sup>, Jeong-Hoon Kim<sup>\*</sup>,  
Soo-Bok Lee<sup>\*</sup>, Yong-Taek Lee<sup>\*\*</sup>**

**<sup>\*</sup>Interface Materials & Eng. Lab. Division of Advanced Chemical  
Technology, Korea Research Institute of Chemical Technology  
<sup>\*\*</sup>Department of Chemical Engineering,  
Chung-Nam National University**

**1. 서 론**

TFEMA(2,2,2-trifluoroethylmethacrylate)는 광섬유 코팅제, 발수 발유제, 기능성 페인트, 방오가공제, 고분자의 표면개질제 등의 많은 응용제품에 활용되는 단량체로 그 시장규모가 국내에서 600억원, 전 세계에서 8,000억에 해당하는 고부가가치의 화학원료이다. TFEMA는 현재 산촉매하의, 80°C의 고온에서 TFEA(2,2,2-trifluoroethanol)와 MA(methacrylic acid)와의 에스테르화 반응으로 제조된다. 에스테르화 반응은 열역학적으로 가역평형에 도달하면 더 이상 반응이 진행하지 않는다. 그래서 부산물인 물(전체 반응물의 0-5 wt%이내)을 제거함으로써 최종 생성물의 전환율을 크게 높일 수 있는데, 현재 공비증류법을 사용한 에스테르화 반응으로 제조된다. 그러나 이

러한 공정은 반복되는 증류 및 응축과정으로 에너지의 소비가 크고, 불소화 알코올의 누출로 작업환경이 아주 열악한 공정상의 문제점을 가지고 있다. 이를 해결하기 위해 탈수 기능을 가진 투과증발공정이 결합된 에스테르화 막반응기 공정의 연구가 한 해결책으로 제시될 수 있다.

본 연구는 이러한 배경 하에 TFEMA의 에스테르화 막반응기의 선행연구로서 TFEA/water 혼합용액을 대상으로 투과증발특성을 연구하고자 하였다. 이를 위해 PVA와 EGDE(ethylene glycol diglycidyl ether)를 산알칼리에 분해되지 않는 에테르(-O-)로 가교시켜 에스테르화 촉매로 사용되는 황산에 내산성이 강한 새로운 투과증발막을 제조하였고, 가교제의 농도, 운전 온도에 따른 투과증발특성을 알아보았다.

## 2. 실험

### 2.1 막의 제조 및 물성평가

5% PVA 수용액은 90°C의 물에서 PVA를 녹여서 제조하였고, 그 용액에 EGDE를 2-20%까지 첨가하여 혼합용액을 제조하였다. 그 용액을 테프론 판위에 캐스팅한 후 30°C 건조오븐에서 하루 동안 건조하였다. 건조된 막은 가교반응을 위해 140°C 건조오븐에서 1시간 동안 열 가교를 하였다. Scheme 1에 실험에 사용한 반응물의 화학구조와 합성방법을 나타내었다. 제조된 막의 두께는 20-30 $\mu$ m 였고, 가교정도는 FT-IR, DSC, XRD, 수평윤도 측정을 이용하여 확인하였다. 제조된 막의 내산성은 황산이 5% 들어있는 90°C의 물에 막을 하루 동안 침지시켜 분해가 일어나지 않는 것으로 확인하였다.

### 2.2 투과증발실험

투과증발실험은 운전온도를 50-100°C로 증가시키면서 96 wt% TFEA 수용액에서 실시하였다. 전체 투과량은 다음과 같이 계산하였다.

$$J(\text{kg/m}^2\text{hr}) = Q/(AT)$$

여기서 Q는 정상상태에 도달한 후 투과된 양을 나타내고 A와 T는 각각 유효 막면적과 실험시간을 나타낸다. 선택도  $\alpha$ (Separation factor)는 다음과 같이 정의한다.

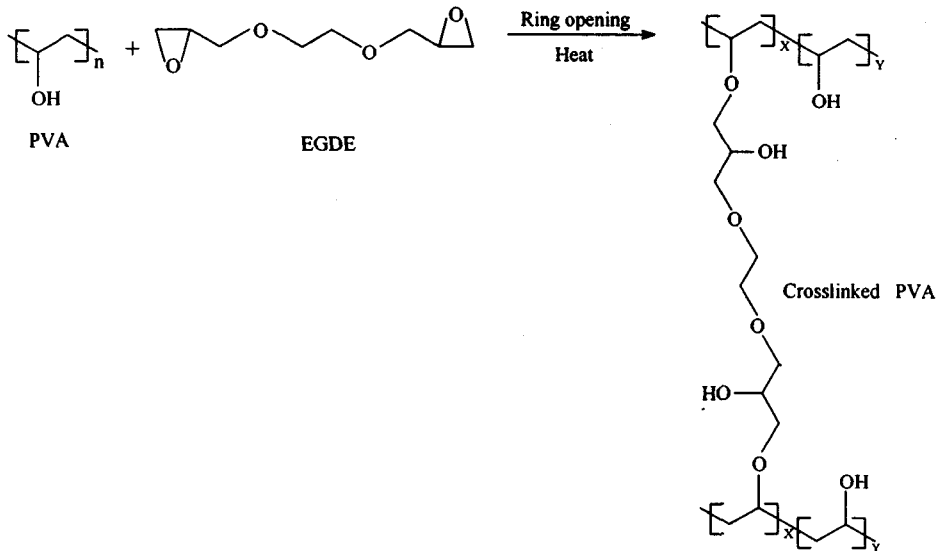
$$\alpha = \frac{Y_{water}/Y_{TFEA}}{X_{water}/X_{TFEA}}$$

여기서 X는 원액의 조성이고, 그리고 Y는 투과액의 조성을 나타낸다.

### 3. 결과 및 고찰

제조된 막의 가교정도를 알아보기 위해 위에서 설명한 방법으로 특성평가를 하였다. 그 결과 가교제의 농도가 증가할수록 가교도가 증가함을 확인하였고, 예상대로 수팽윤도는 가교도의 증가로 인해 고분자의 사슬 유동성이 억제되어 감소하는 경향을 보였다.

투과증발실험 결과 운전온도가 증가함에 따라 막의 팽윤도가 증가해 투과도가 현저하게 상승하는 경향을 보였다. 하지만 선택도는 고온임에도 불구하고 적용된 운전온도 범위에서 거의 일정한 경향을 보였다. 이는 제조된 막의 열적 안정성을 입증하는 것이다. Fig. 2에 96 wt% TFEA 수용액에서 운전온도에 따른 투과도와 선택도의 변화를 나타내었다.



Scheme 1. Chemical structure of monomers and synthetic method of PVA membrane cross-linked with EGDE.

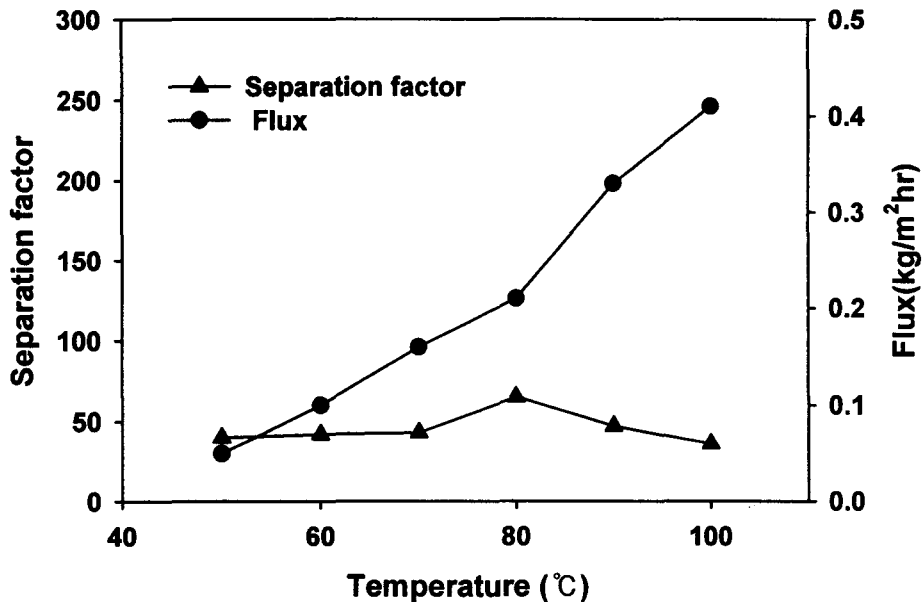


Fig. 2. Effect of operating temperature on pervaporation performance of PVA membrane cross-linked with 10 wt% EGDE for 96/4 wt% TFEA/water mixture.

#### 4. 참고 문헌

1. <http://www.f-techinc.co.jp/>
2. Y. S. Zhu and H. F. Chen, "Pervaporation separation and pervaporation-esterification coupling using crosslinked PVA composite catalytic membranes on porous ceramic plate", *J. Membrane Sci.*, 138, 123 (1998)
3. S. Y. Nam, K. S. Sung, S. W. Chon and J. W. Rhim, "Pervaporation Separation of Aqueous Ethanol Solution Through Poly(vinyl alcohol) Membrane Crosslinked Poly(acrylic acid-co-maleic acid)", *Membrane Journal*, 12, 255 (2002)
4. S. Y. Nam, H. J. Chun and Y. M. Lee, "Pervaporation separation of water-isopropanol mixture using carboxymethylated poly(vinyl alcohol) composite membranes", *J. Appl. Polym. Sci.*, 72, 241 (1999)