멤브레인(Membrane Journal)
Vol. 15, No. 3 September, 2005, 206-212

새로운 내산성 PVA가교막을 이용한 불화에탄올 수용액과 메타크릴산 수용액의 투과증발분리

안 상 만*,**・장 봉 준*・김 정 훈*・이 용 택**・이 수 복*,†

*한국화학연구원 계면재료공정연구실, **충남대학교 화학공학과
(2005년 8월 12일 접수, 2005년 9월 13일 채택)

Pervaporation of Fluoroethanol and Methacrylic Acid Aqueous Solution Through New Acid-resistant Poly(vinyl alcohol) Membranes

Sang-Man Ahn*,, Bong-Jun Chang*, Jeong-Hoon Kim*, Yong-Taek Lee**, and Soo-Bok Lee*,†**

*Interface Materials & Eng. Lab. Division of Advanced Chemical Technology, Korea Research Institute of Chemical Technology
**Department of Chemical Engineering, Chung-Nam National University
(Received August 12, 2005, Accepted September 13, 2005)

요 약: 본 연구는 에스텔화 막반응공정에 의한 2,2,2-trifluoroethyl metacrylate (TFEMA)의 생산을 위한 선행연구로, 가교된 poly(vinyl alcohol)막을 이용하여 TFEA (2,2,2-trifluoroethanol)/water과 MA (methacrylic acid)/water 혼합용액을 대상으로 투과증발특성을 연구하였다. 산 저항성을 가진 가교된 PVA막은 PVA와 EGDE를 같이 녹인 수용액을 Teflon plate 위에 캐스팅한 후 140°C에서 열 가교시킴으로써 제조하였다. 제조된 막의 특성을 알아보기 위해 FT-IR과 팽윤도 측정을 실시하였다. TFEA/water 혼합용액에 대한 투과증발실험은 가교제인 EGDE농도와 운전온도를 변화시켜가면서 실시하였으며, MA/water 혼합용액에 대한 투과증발실험은 최적화된 PVA막을 가지고 실시하였다. 투과증발실험결과로부터 제조된 막은 TFEA와 MA의 에스테르화 반응온도인 80°C 이상에서 96%의 TFEA 및 MA 수용액에 대해 각각 100, 900 이상의 매우 높은 물에 대한 선택도와 0.1, 0.3 kg/m^{2}h의 투과도를 얻을 수 있었다.

Abstract: Acid-resistant poly(vinyl alcohol) (PVA) membranes connected with ethylene and ether groups were prepared via a thermal crosslinking reaction by varying the ratio of PVA to ethylene glycol diglycidyl ether (EGDE). The crosslinked membranes were characterized using FT-IR and swelling tests, respectively. Pervaporation behaviors with the PVA membranes were investigated for aqueous TFEA (2,2,2-trifluoroethanol) as a function of EGDE content and operating temperature. The pervaporation properties for MA (methacrylic acid)/water mixture were also carried out with the optimized PVA membrane. The PVA membranes prepared with EGDE showed more excellent acid-resistance than those crosslinked with gluaraldehyde. The membranes showed high permeation fluxes of 0.1 and 0.3 kg/m^{2}h and high separation factors of 100 and 900 in the 96 wt% TFEA and MA aqueous feed mixtures at high temperature above 80°C, respectively. These confirmed theses membranes could be used in esterification membrane reactor process for the production of 2,2,2-trifluoroethylmetacrylate (TFEMA).

Keywords: *acid-resistant, poly(vinyl alcohol), ethylene glycol diglycidyl ether, pervaporation, 2,2,2-trifluoroethanol*

1. 서 론

2,2,2-trifluoroethylmethacrylate (TFEMA)은 광섬유 코팅제, 발수 발유제, 기능성 페인트, 방오가공제, 고분자의 표면개질제 등의 많은 고부가가치 응용제품의 제조에 활용되는 단량체이다. TFEMA는 2001년도 기준 국내수요는 대략적으로 600억 원 정도에 이르고 있고, 세계시장은 8,000억 원 규모에 달하고 있다. TFEMA는 산 촉매 하에 2,2,2-trifluoroethaol (TFEA)와 methacrylic acid (MA)의 에스텔화 반응으로 제조할 수 있는데 에

†주저자(e-mail : suboklee@krict.re.kr)

스테르화 반응은 열역학적으로 평형에 도달하면 더 이상 반응이 진행되지 않는 특징을 가지고 있다. 이는 부산물로 생성되는 물을 제거함으로써 해결할 수 있는데 현재 산업적으로 물과 공비를 형성하는 유기용매를 첨가하는 공비증류법이 사용되고 있다. 그러나 공비증류는 유기용매를 사용함으로써 작업환경의 오염의 주범이 되고 있는 실정이며 또한 공정 중에 증류 및 냉각을 반복함으로서 에너지가 많이 소모되는 단점이 있다.

막반응기는 전환률의 상승과 에너지 소모의 감소시킬 수 있는 분리막을 사용하여 반응과 분리를 동시에 할 수 있는 특징을 가지고 있다. 특히 투과증발공정을 이용한 산과 알코올의 에스테르화 막반응기는 친수성 막을 사용하여 에스테르화 반응의 부산물로 생성되는 물을 제거함으로써 열역학적으로 제한된 에스터 화합물의 전환율을 크게 증가시킬 수 있다[6-11]. 이에 따라 위에서 지적되는 공비증류의 문제점을 해결할 수 있는 장점이 있으므로 과거 수십 년 동안 화학반응에 있어 막반응기의 이용은 상당한 관심을 불러 일으켰으며 현재 많은 연구자들이 막반응공정개발에 매진하고 있다. 여기에 사용되는 친수성 분리막은 주로 PVA와 dialdehydes, diisocyanates, 그리고 diacid와의 가교반응을 통해 제조하고 있다. 그러나 위에서 제시한 막들은 acetals, urethanes, 그리고 ester와 같은 불안정한 연결부를 가지고 있기 때문에 화학적으로 매우 불안정하다. 즉 에스테르화 반응은 항상 고온에서 sulfuric acid 또는 toluene sulfonic acid와 같은 산 촉매 하에서 진행되므로 위에서 제시한 PVA막의 적용은 장기사용에 있어 문제점을 가지고 있다. 그러므로 산에 강한 저항성을 가지고 있는 PVA막의 개발이 장시간 사용을 위해 필요하다고 할 수 있다.

본 연구에서는 이러한 배경하에 TFEMA 제조용 에스텔화 막반응기의 개발을 위한 선행연구로서 PVA와 ethylene glycol diglycidyl ether (EGDE)와의 가교반응을 통해 화학적으로 매우 안정한 에테르결합으로 이루어져 있어 고온의 산 존재 하에서 장시간 사용이 가능하다고 할 수 있는 새로운 PVA막을 제조하였으며 TFEA/water와 MA/water 혼합용액을 대상으로 가교제의 농도, 운전온도에 따른 투과증발특성을 연구하였다.

2 실 험

2.1. 시약 및 재료

PVA (검화도 99%, 평균 분자량 89,000~98,000), methacrylic acid (MA), 가교제로 사용된 ethylene glycol diglycidyl ether (EGDE)는 미국의 Aldrich사로부터 구입하여 사용하였고, 2,2,2-trifluoroethanol (TFEA)와 2,2,2-trifluoroethyl methacrylate (TFEMA)는 일본의 F-Tech사로부터 구입하여 사용하였다.

2.2. 막 제조와 특성평가

산 저항성 PVA막은 다음과 같이 제조되었다. 먼저 5 wt% PVA는 90°C의 물에서 용해되었다. 그 후에 EGDE를 2~20 wt% 비율로 그 용액에 첨가하였다. 그 혼합용액은 상온에서 3시간 동안 천천히 교반되었고, 용액에 남아 있는 기포는 진공펌프를 이용하여 제거하였다. 최종적으로 제조된 용액은 Teflon plate 위에 캐스팅되었고, 하루 동안 30°C에서 건조되었다. 그리고 PVA와 EGDE 사이의 가교반응을 일으키기 위해 2시간 동안 140°C의 건조오븐에 두었다. 최종적으로 제조된 막의 두께는 30 μm이었으며, FT-IR, 팽윤도 측정을 통하여 막의 특성을 조사하였다. 막의 화학적 안정성은 90°C의 5 wt% 황산 수용액에 7일 동안 막을 함침시켜 그 무게를 측정하였다. 또한 내산성을 비교하기 위하여 참고문헌[12]에 보고된 방법과 동일한 조건하에 PVA필름을 glutaraldehyde에 가교를 시켜 동일한 조건하에 내산성을 비교하였다.

또한 에스테르반응 성분에 대한 막의 친화력을 알아보기 위해 물, TFEA, MA, 그리고 TFEMA에 대한 막의 팽윤도를 조사하였다. 제조된 PVA막은 24시간 동안 각 성분에 함침되었고, 그 후에 막을 꺼내어 막 표면에 묻어 있는 각각의 성분을 제거한 뒤 무게를 측정하였다. 다시 그 막을 24시간 동안 120°C의 진공오븐에서 건조하여 그 무게를 측정하였다. 막의 팽윤도는 다음의 식에 의해 계산되었다.

$$\text{Degree of swelling}(\%) = \frac{W_w - W_d}{W_d} \times 100$$

여기서 W_w는 팽윤된 상태의 막의 무게이고, W_d는 건조된 상태의 막의 무게이다.

Table 1. The Physical Properties of the Feed Components Used in the Pervaporation Experiments

	TFEA	MA	TFEMA	Water
	Trifluoroethanol	Methacrylic acid	Trifluoroethyl methacrylate	
Chemical structure	CF_3CH_2OH	$H_2C=C(CH_3)COOH$	$CH_2=C(CH_3)COOCH_2CF_3$	H_2O
Molecular weight	100	86	168	18
bp (C)	7780	163	107	100
Specific gravity	1.373	1.015	1.181 (20 C)	1
Solubility in water	Miscible	Miscible	0.04 wt%	NA

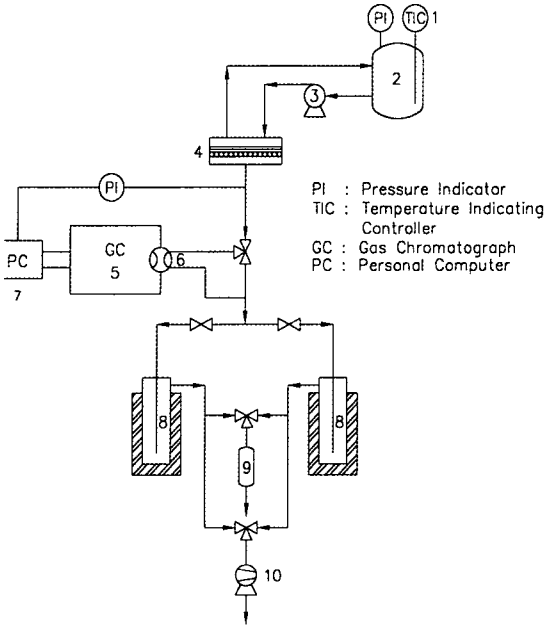


Fig. 1. Pervaporation apparatus; 1, temperature indicating controller; 2, feed tank; 3, feed pump; 4, membrane cell; 5, gas chromatograph; 6, gas sampling valve; 7, personal computer; 8, cold trap; 9, vent to atmosphere; 10, vacuum pump.

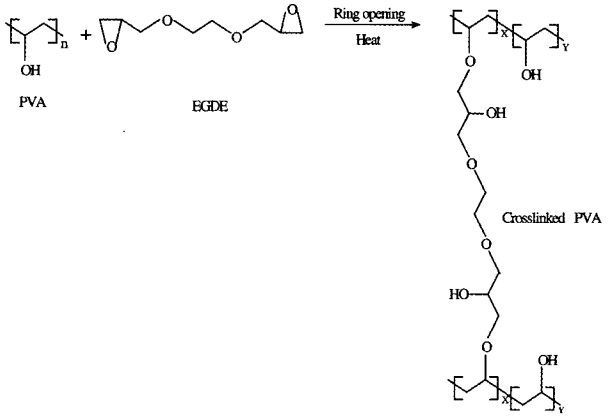


Fig. 2. Illustration of the crosslinking reaction of PVA with EGDE.

2.3. 투과증발실험

여러가지 EGDE 농도로 가교된 PVA막을 통한 투과증발실험은 TFEA와 MA의 에스테르화 반응에서 물의 존재 함량이 5 wt% 이하로 유지되기 때문에 96 wt% TFEA와 MA 수용액에서 실시하였으며, TFEMA은 물에 용해되지 않기 때문에 순수한 용액을 사용하였다. 투과증발실험은 에스테르화반응의 운전온도를 고려하여 50~90°C의 운전온도 범위에서 실시하였다. Table 1에 공급용액으로 사용된 성분의 물리적인 성질을 나타내었다. 투과증발실험에 사용된 장치는 Fig. 1에 나타나 있다. 공급용액은 순환펌프에 의해 막 셀을 통하여 다시 공급조로 순환되었고, 그 양은 2.5 L였다. 투과증발실험에 사용된 막의 유효면적은 16.62 cm^2이었으며, 투과압력이 정상상태에 도달한 후 투과된 증기를 액체질소가 장착된 유리트랩에 의해 응축시켜 수집하였고, 무게를 측정하고 농도 분석을 하였다. 투과성분의 농도 분석은 Porapak QS 컬럼이 장착된 gas chromatograph (GC, 영인 600D)를 이용하여 분석하였고, 사용된 detector는 TCD이었다. 전체 투과량, J는 다음 식에 의해 계산되었다.

$$J(kg/m^2hr) = Q/(A \times T)$$

여기에서 Q는 정상상태에 도달한 후 투과된 양을 나타내고, A와 T는 각각 유효 막면적과 실험시간을 나타낸다. 선택도, α(separation factor)는 다음과 같이 정의한다.

$$\alpha = \frac{Y_w/Y_s}{X_w/X_s}$$

여기서 X는 공급용액의 조성을 그리고 Y는 투과용액

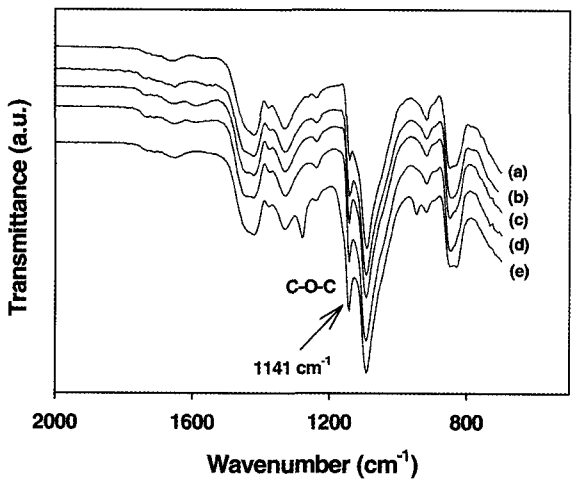


Fig. 3. FT-IR spectra of PVA membranes crosslinked with different EGDE content. Curing curing temperature = 140 °C. Curing time = 2 h. Key: (a) PVA, (b) 2 wt% EGDE, (c) 5 wt% EGDE, (d) 10 wt% EGDE, and (e) 20 wt% EGDE.

의 조성을 나타낸다.

3. 결과와 고찰

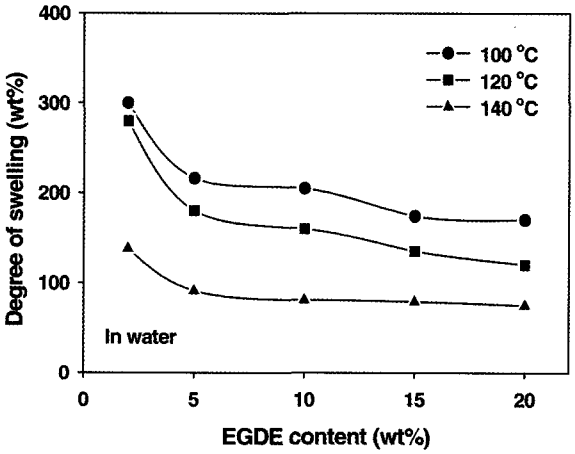
3.1. 가교된 PVA막의 특성

3.1.1. FT-IR 분석

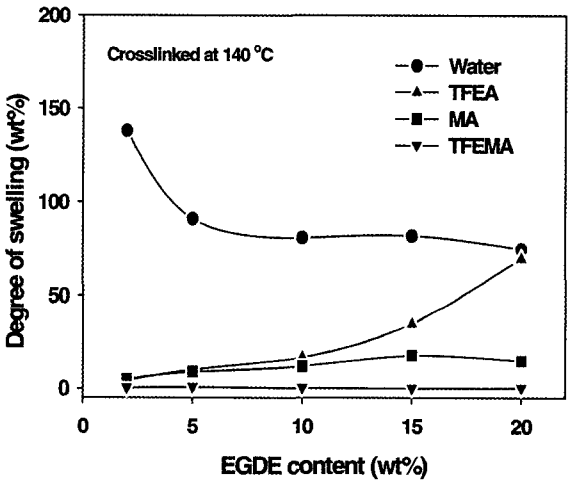
FT-IR 측정은 PVA의 하이드록실 그룹과 EGDE의 에폭사이드 그룹간에 일어나는 가교반응을 확인하기 위해 실시되었다. 이 반응은 PVA의 하이드록실 그룹의 공격으로 인한 EGDE의 양끝에 있는 두 개의 에폭사이드링 개환반응에 의해 일어나고 새로운 에테르(C-O-C) 그룹이 형성된다. 이 반응의 개략도는 Fig. 2에 나타나 있다. Fig. 3은 여러 가지 농도의 EGDE로 가교된 PVA막의 FT-IR 스펙트라를 나타낸다. 얻어진 스펙트라는 비대칭 C-O-C 스트레칭을 의미하는 1,141 cm^{-1}에서의 피크의 증가를 보여주고 있다. 이것은 가교제인 EGDE의 양이 증가할수록 PVA와 EGDE의 가교도가 증가한다는 것을 의미한다고 할 수 있다.

3.1.2. 팽윤도 조사

가교된 PVA막의 팽윤거동은 막에 대한 공급용액의 친화력과 가교도를 예측하는데 중요한 잣대가 될 수 있다. Fig. 4(a)는 여러 가지 EGDE 농도로 가교된 PVA막에 대한 물의 친화력을 나타낸 것이다. 그림에서 보



(a)



(b)

Fig. 4. The effect of EGDE content and curing temperature on the degree of swelling of PVA membranes: (a) water, and (b) the four esterification components. Curing time = 2 h. Curing temperature = 140°C.

여지듯이 물에 대한 팽윤도는 EGDE 농도가 증가함에 따라 감소하였다. 이는 가교도의 향상으로 인해 PVA 사슬의 유동성이 감소했기 때문이라고 할 수 있다. 게다가 물에 대한 팽윤도는 가교반응온도가 증가함에 따라 가교반응의 증가로 감소하였다. 그러므로 더 높은 PVA막의 가교도는 더 높은 가교온도에서 얻어질 수 있었다. 하지만 150°C 이상의 온도에서는 막의 심각한 경화를 나타내는 진한 갈색으로 막이 변화는 현상을 눈으로 관찰할 수 있었다.

Fig. 4(b)를 보면 TFEA, MA, 그리고 TFEMA에 대한 팽윤도는 PVA의 친수성 때문에 물에 비해 매우 작다는 것을 알 수 있다. 흥미롭게도 TFEA에 대한 팽윤

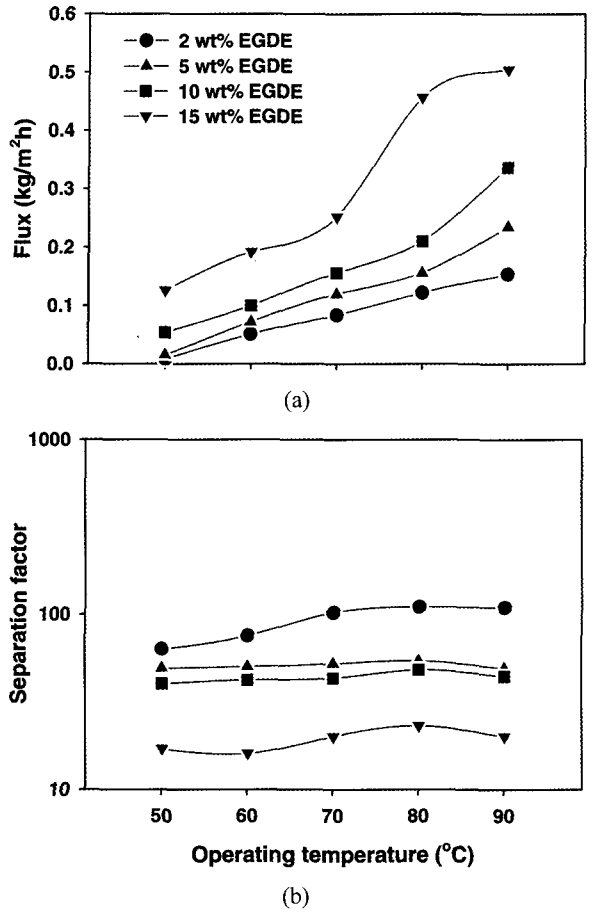


Fig. 5. The effect of operating temperature on the pervaporation performance of PVA membranes crosslinked with different EGDE content in a 96 wt% aqueous TFEA solution. Curing time = 2 h. Curing temperature = 140°C.

도는 EGDE 농도가 증가할수록 증가함을 알 수 있다. 이 거동은 TFEA에 대한 가교된 PVA막의 향상된 친화력으로 설명할 수 있다. 즉 EGDE가 TFEA와 매우 잘 섞이고, 더 높은 EGDE 농도로 가교된 PVA막은 TFEA가 풍부한 용액에서 더욱더 가소화되고 결과적으로 더 높게 팽윤이 된다고 할 수 있다. 또한 막의 화학적 안정성을 확인하기 위해 제조된 PVA막은 7일 동안 90°C의 5 wt%의 황산 수용액에 함침되었다. 예상대로 EGDF로 가교된 제조된 막은 이서(-O-)결합으로 이루어져 있으므로 거의 분해되지 않았고, 산에 강한 저항성을 가지고 있음을 알 수 있었다. 그러나 PVA필름을 glutaraldehyde에 가교를 시켜 동일한 조건하에 측정한 결과 1시간 이내에 PVA필름이 분해되어 육안으로 관찰되어 지지 않았다. 이로 미루어 제조된 막의 경우 향후 산촉매하에 진행되는 에스텔화반응에 충분히 사용할 수 있을 것이라는 사실을 예측할 수 있었다.

Table 2. The Pervaporation Performance of the PVA Membrane Crosslinked with 2 wt% EGDE in: (a) a 96 wt% MA Mixture, and (b) Pure TFEMA. Curing time = 2 h. Curing temperature = 140°C.

(a)

Temperature (°C) / PV performance	50	60	70	80	90
Total flux (kg/m²h)	0.10	0.16	0.21	0.29	0.39
Separation factor (water/MA)	1,100	1,200	1,270	980	950

(b)

Temperature (°C) / PV performance	50	60	70	80	90
TFEMA flux (kg/m²h)	0	0	0	0	0

3.2. 투과증발실험

투과증발실험은 에스테르화 반응물에 대한 PVA막의 분리성능을 조사하기 위하여 실시되었다. Fig. 5는 운전온도의 함수로서 96 wt% TFEA 수용액에 대한 PVA막의 투과증발성능을 나타낸다. 일반적으로 PVA막의 가교도가 증가함에 따라 투과도는 감소하고 선택도는 증가한다. 하지만 이 그림에서 EGDE 농도가 증가함에 따라 반대로 투과도는 증가하고 선택도는 감소하였다. 이것은 앞에서 조사한 팽윤도 거동과 일치하는 결과로 TFEA와 친화성이 높은 EGDE의 농도가 증가함에 따라 TFEA에 대한 가교된 PVA막의 친화력이 증가하였기 때문에 이로 인한 동시투과현상이 잘 일어나기 때문에 나타난 현상이라고 할 수 있다.

많은 고분자막에서 운전온도가 증가함에 따라 투과도는 증가하고 선택도는 감소하는 경향을 보인다. Fig. 5에 보여진대로 운전온도와 함께 투과도는 증가하였으며 선택도는 대체로 일정한 경향을 보였다. 투과도가 증가하는 현상은 일반적인 현상과 잘 일치하였으며, 선택도가 대체로 일정한 현상은 TFEA에 대한 친화성을 가진 EGDE가 포함된 PVA막의 특성에서 기인한 것으로 생각된다. 이러한 현상은 고온으로 갈수록 TFEA 및 물의 PVA막에 대한 친화도 및 확산도의 변화가 큰 차이를 가지지 않았기 때문에 나타난 결과로 생각된다.

96 wt% MA 수용액에 대한 투과증발특성은 Table 2(a)에 나타내었다. 이 실험은 water/TFEA혼합용액에

대해 가장 우수한 선택도를 보인 2 wt% EGDE로 가교된 PVA막을 가지고 실시되었다. 실험결과 온도가 높아질수록 막에 대한 투과도는 증가하였으며 선택도는 낮아진다는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 일반적인 PVA막을 이용한 투과증발실험에서와 잘 일치하는 결과들이다. 제조된 막은 water/MA 혼합용액에 대해 900 이상의 매우 높은 물에 대한 선택도를 얻을 수 있었는데 이러한 결과는 팽윤도의 실험에서 보여진 바와 같이 물에 비해 MA의 낮은 용해도 및 큰 분자크기로 인해 막에 대한 높은 확산저항, 하부에서 MA의 물에 비해 높은 비점(163°C)으로 인한 탈착저항이 복합적으로 작용한 결과로 보여진다. 물에 거의 용해되지 않는 순수한 TFEMA의 투과실험을 수행한 결과 PVA막을 통해 전혀 투과되지 않는 당연한 결과를 얻을 수 있었다(Table 2(b)). 이것은 낮은 표면특성을 부여하는 불소가 다량 포함된 TFEMA의 경우에는 친수성이 PVA막에 용해도가 없기 때문에 일어나는 현상으로 물, TFEA, MA와의 커플링 효과 없이는 PVA막을 통과할 수 없다는 것을 설명해주는 것이라 할 수 있다. 이와 같은 투과실험의 결과는 제조된 PVA막이 TFEA와 MA의 고온하에서 이루어지는 에스테르화 투과증발 막반응공정에 충분히 적용할 수 있음을 나타낸다고 할 수 있다.

4. 결 론

여러 가지 EGDE 농도로 가교된 산 저항성 PVA막은 투과증발공정이 결합된 에스테르화 반응의 적용을 위해 제조되었다. 제조된 막의 가교여부와 가교도는 FT-IR, 팽윤도측정에 의해 평가되었다. FT-IR 분석결과 가교제의 함량이 증가할수록 가교도가 높아짐을 확인할 수 있었다. 팽윤도 실험결과, 특히 TFEA에 대한 가교된 PVA막의 팽윤도는 EGDE농도가 증가함에 따라 증가하였다. 이는 TFEA 수용액에 대한 투과증발실험에서 가교제인 EGDE농도가 증가함에 따라 EGDE와 TFEA간의 친화력의 증가로 투과도는 증가하고 선택도는 감소하는 결과를 가져왔다. 투과증발실험 결과 제조된 막은 전체적으로 물에 대한 제조된 막은 80도 이상의 96%의 TFEA 및 MA 수용액에 대해 각각 100, 900 이상의 매우 높은 물에 대한 선택도와 0.1, 0.3 kg/m^2h의 투과도를 얻을 수 있었다. 특히 TFEA와 MA의 에스테르화 반응으로 얻어지는 TFEMA는 물과 용해되지 않아 순수한 상태로는 투과가 거의 되지 않았다. 이와 같은 결과는 새롭게 제조된 산 저항성 PVA막이 TFEA와 MA의 고온의 산 존재 하에서 이루어지는 에스테르화 투과증발 막반응공정에 적용할 수 있음을 나타낸다고 할 수 있다.

감 사

본 연구는 과학기술부의 21세기 프론티어 연구개발사업인 이산화탄소 저감 및 처리 기술개발 사업단의 연구비 지원(BA1-103)으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. J. N. Armor, Applications of catalytic inorganic membrane reactors to refinery products, *J. Membrane Sci.*, **147**, 217 (1998).
2. W. J. Onset, R. G. Minet, and T. T. Tsotsis, Design of Membrane Reactors for Dry Reforming of Methane for the Production of Hydrogen, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 242 (2001).
3. K. K. Sirkar, P. V. Shanbhag, and A. S. Kovvali, Membrane in a reactor: A Functional Perspective, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 3715 (1999).
4. S. Irusta, M. P. Pina, M. Menendez, and J. Santamaria, Development and application of perovskite-based catalytic membrane reactors, *Catalysis Lett.*, **54**, 69 (1998).
5. R. M. Waldburger and F. Widmer, Membrane Reactors in Chemical Production Processes and the Application to the Pervaporation-Assisted Esterification, *Chem. Eng. Technol.*, **19**, 117 (1996).
6. Q. Liu, Z. Zhang, and H. Chen, Study on the coupling of esterification with pervaporation, *J. Memb. Sci.*, **182**, 173 (2001).
7. Y. Zhu and H. Chen, Pervaporation separation and pervaporation-esterification coupling using cross-linked PVA composite catalytic membranes on porous ceramic plate, *J. Memb. Sci.*, **138**, 123 (1998).
8. M. O. David, Q. T. Nguyen, and J. Neel, Perva-

poration membranes endowed with catalytic properties, based on polymer blends, *J. Memb. Sci.*, **73**, 129 (1992).

9. B. Chemseddine and R. Audinos, Use of ion-exchange membranes in a reactor for esterification of oleic acid and methanol at room temperature, *J. Memb. Sci.*, **115**, 77 (1996).
10. L. Bagnell, K. Cavell, A. M. Hodges, A. W-H. Mau, and A. J. Seen, The use of catalytically active pervaporation membranes in esterification reactions to simultaneously increase product yield, membrane permselectivity and flux, *J Memb. Sci.*, **85**, 291 (1993).
11. H. Kita, K. Tanaka, K. Okamoto, and M. Yamamoto, The esterification of oleic acid with ethanol accompaniedby membrane separation, *Chem. Lett.* **456**, 2053 (1987).
12. S. M. Ahn, J. W. Ha, J. H. Kim, Y. T. Lee, and S. B. Lee, Pervaporation of fluoroethanol/water and methacrylic acid mixtures through PVA composite membranes, *J. Membrane Sci.*, **247**, 51 (2005).