

아크릴산-아크릴로니트릴 공중합체막을 이용한 물-초산 혼합물의 투과증발분리

오 부 근 · 김 선 정 · 이 영 무

한양대학교 공과대학 공업화학과

(1991년 9월 9일 접수)

Pervaporation Separation of Water-Acetic Acid Mixture Through Poly(acrylic acid-co-acrylonitrile) Membrane

Boo Keun Oh, Seon Jeong Kim and Young Moo Lee

Dept. of Industrial Chemistry, College of Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received September 9, 1991)

요 약 : 친수성 작용기를 가진 고분자막으로 투과증발분리법을 사용하여 물/아세트산 혼합물의 분리를 시행하였다. 고분자막은 poly(acrylic acid-co-acrylonitrile)[Poly(AA-co-AN)]로 부터 제조하였다. 일반적으로, 카르복시기와 같은 친수성 작용기들은 물/유기물 혼합물의 분리에 있어서 물에 대한 선택성을 증가시킨다. 따라서, 본 연구에서는 기질인 폴리아크릴로니트릴막의 탈수능력을 향상시키기 위해 카르복시기를 함유한 아크릴산을 공중합시켰다.

아크릴산-아크릴로니트릴 공중합체는 emulsifier-free copolymerization법을 사용하여 합성하였다. 공중합체내의 카르복시기함량을 변화시키기 위해 아크릴산의 농도를 변화시키면서 제조하였으며, 고분자막은 용매로 디메틸포름아미드(DMF)를 사용하여 고분자용액을 제조한 후, 유리판에 캐스팅하여 제조하였다. 이들 막을 사용하여 물/아세트산 혼합물의 분리를 시행하였으며, 고분자막의 두께변화, 공급액중 아세트산의 조성변화 그리고 공급액의 온도변화 등이 분리성능에 미치는 영향을 검토하였다.

Abstract : Dehydration of water/acetic acid mixture by pervaporation was carried out through the membranes prepared from poly(acrylic acid-co-acrylonitrile). Hydrophilic groups such as carboxylic group and sulfonic group generally improve selectivity toward water in separating organic/water mixture. Carboxylic group was introduced in this study to enhance the dehydration ability of the base polyacrylonitrile(PAN) membrane. Poly(acrylic acid-co-acrylonitrile) was synthesized by using emulsifier-free polymerization varying acrylic acid concentration to change the contents of carboxylic group in the copolymer. Membrane was prepared by casting 25wt% copolymer solution in dimethylformamide(DMF) onto a glass plate. Using these membranes, dehydration of water/acetic acid mixture was carried out. Effects of membrane thickness, feed concentration of acetic acid and feed temperature on the selectivity and the flux of the membranes were investigated.

서 론

고분자 신소재를 이용한 투과증발분리법(permeation)은 액체혼합물을 분리하는 가장 최근에 개발된 막분리공정으로서 증류법이나 다른 분리방법을 대체할 만큼 에너지 효율적인 공정이다.¹

테레프탈산(TPA)의 제조법으로는 공기산화법과 아세트산 산화법이 있으나, 현재 *p*-크실렌을 브롬화합물을 촉매로 사용하여 아세트산 용매중에서 액상 공기산화하여 제조하는 소위 Amoco 공정이 많이 이용되고 있다. 반응은 160~240°C, 10~25기압에서 행한다. 또한 *p*-크실렌을 221°C에서 31% 아세트산을 사용해 28기압 이상의 가압하에서 산화하여 고순도 TPA를 제조하는 방법이 근래에 각광을 받고 있다.² TPA제조시에 막대한 양의 아세트산과 물 혼합물이 방출되는데 현재는 증류법을 이용하여 이를 정제하고 있으나, 막대한 에너지소비와 장치비로 인해 새로운 정제공정의 개발이 절실한 실정이다.

현재 유기산의 분리에 관해서는 국내에서는 전혀 연구가 진행되지 않고 있으며, 국외에서는 캐나다의 Robert Huang 등이 나일론 4, 나일론 6 그리고 polyacrylic acid(PAA)의 방사선 가교 및 블렌드 막을 이용하여 물에 대한 선택도가 높은 막을 개발한 바 있고,³ 최근에는 가교 폴리비닐알코올막을 이용

한 물/아세트산 분리를 시행하여, 조작온도와 공급액의 조성에 따른 선택도와 유량이 각각 13~42, 79~2285g/m²hr 였음을 발표한 바 있다.⁴ 독일의 Böddeker 등은 상업용 이온교환막을 이용하여 아세트산의 탈수를 행하였으나,⁵ Huang 등의 결과보다는 막성능이 떨어진다. Néel 등은 PVA와 polyvinyl pyrrolidone(PVP)과 같은 블렌드막 등을 사용하여 물/아세트산 혼합물의 분리를 시행하였다.⁶

Yoshikawa 등은 폴리아크릴산-아크릴로니트릴 및 폴리아크릴산-스티렌공중합체를 이용하여 아세트산 분리를 행하여 선택도가 약 100, 투과속도는 2-5 g/m²hr인 결과를 보고하였다. PAA 함량이 증가할수록 선택도(α)는 감소하지만 유량은 약간 증가하였다.⁷ 이에 대한 개략의 내용을 Table 1에 나타내었다.

Yoshikawa 등은 공중합체내의 카르복시기의 함량이 1몰% 이하인 분리막을 사용하여 앞서 언급한 바와 같은 결과를 보고하였으나, 막을 통한 용질의 투과유량이 낮은 문제점을 나타내었다. 본 연구에서는 이러한 문제점을 개선하기 위해 공중합체내의 카르복시기 함량을 보다 폭 넓게 변화시켰으며, 중합도의 향상을 통해 막형성능을 증대시키기 위하여 emulsifier-free copolymerization법을 사용하여 공중합체를 합성한 후 분리막을 제조하여 아세트산/물 혼합물의 분리특성을 검토하였다.

Table 1. Summary from the Literatures on the Separation of Acetic Acid from Water and Acetic Acid Mixture

Material	Membrane Type	Feed Water Conc.(wt%)	α water/AcOH	Flux (kg/m ² hr)	Temp. (°C)	Ref.
Nylon-6/PAA	blend	24.5	69.5	0.045	15	3
Nylon-6/PAA	blend	8.7	82.3	0.005	15	3
PVA	crosslinking	10.0	42.0	0.480	30	4
PVA/PVP	blend	10.0	2.8	0.800	25	6
PVA/PAA	blend	10.0	17.5	0.300	25	6
PVA/PHC	blend	10.0	33.9	0.140	25	6
PVA/PEI	blend	10.0	2.0	1.400	25	6
PAA/PAN	copolymer	50.0	250.0	0.006	15	7

PAA=poly(acrylic acid)

PVA=poly(vinyl alcohol)

PVP=poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)

PHC=poly(hydroxycarboxylate)

PEI=poly(ethyleneimine)

PAN=poly(acrylonitrile)

실 험

시 약

아크릴산, AA, (Junsei Chem., 특급시약)과 아크릴로니트릴, AN, (Katayama Chem., 특급시약)은 중합금지제 및 수분제거 킬럼을 통해 정제하여 사용했으며, 단량체 용액의 pH조절을 위해 탄산수소나트륨(Duksan Chem., 1급시약)을 사용했고, 중합개시제로 과황산칼륨(Wako Pure Chem., 특급시약)을 사용했다. 에멀전 공중합체 생성물의 석출을 위해 0.1N 염산을 사용했고, 생성물의 정제를 위해 벤젠(Duksan Chem., 1급시약)과 증류수를 사용했다. 분리막제조에는 디메틸포름아미드(DMF, Junsei Chem., 특급시약)를 그대로 사용하였다.

Poly(AA-co-AN) 공중합체의 합성

4구 등근 플라스크에 냉각관, 온도계, 교반기 및 질소 공급장치를 설치한 후, 증류수를 넣고 질소를 주입시켰다. 단량체인 AA의 양을 3~18 ml, AN의 양을 38.9~49.5 ml를 단량체 반응성비인 r_1 , r_2 (여기서, r_1 은 AA, r_2 는 AN을 뜻한다.) 값을 고려하여 각각의 단량체 양을 변화시키면서 가한 후, 교반하면서 온도를 70°C까지 상승시켜 항온이 되게 했다. 탄산수소나트륨을 가하여 단량체 혼합물의 용해도를 증가시켰으며, 첨가량은 단량체 혼합물의 pH가 7이 될 때의 양으로 결정하였다. 개시제인 과황산칼륨을 단량체 양에 대해 1wt%에 해당하는 양을 용매인 증류수에 용해시킨 후 반응용기에 가해 중합을 시켰다. 사용된 증류수의 양은 증류수에 대한 단량체의 중량분율이 20wt% 될 때의 양으로 정하였으며, 그 양은 150~200ml였다. 개시제 첨가 후 2시간 정도 반응시킨 후, 2l의 0.1N 염산수용액으로 반응생성물을 중화시켜 최종생성물인 poly(AA-co-AN)을 얻었다. 또한 미반응 단량체들을 제거하기 위해 벤젠과 증류수에 각각 하루동안 교반하면서 침적시켰다. 이 모든 과정을 거친 공중합체를 아스피레이터를 사용하여 여과한 후 감압 오븐에서 50°C, 100mmHg하에서 건조시켜 공중합체 분말을 얻었다.

공중합체의 물리적 및 표면 성질측정

고분자의 구조는 FT-IR(Nicolet, Model 5DX)을 이용하여 분석하였고, 접촉각측정은 Erma사의 접촉각 측정기(Goniometer)를 사용하였다. 유리슬라이드에 공중합체 용액을 캐스팅한 후, 건조하여 얇게 공중합체가 코팅된 유리슬라이드를 만들었다. 접촉각측정기에 유리슬라이드를 설치한 후 주사기를 사용하여 물방울을 떨어뜨렸다. 5회 측정한 후 평균값을 물에 대한 공중합체의 접촉각으로 결정하였다. 용액의 점도는 용매로 DMF를 사용하여 0.5wt%인 공중합체용액을 제조하여 항온조의 온도를 27°C로 일정하게 유지시킨 후 Ubbelohde 점도계를 사용하여 측정하였다.

팽윤도의 측정

시료를 시험병에 물과 아세트산의 농도를 달리한 용액 20ml를 채운 후 28°C로 유지시킨 incubator내에서 48시간 방치한 다음 용액-고분자막 평형을 이루게 한 후 팽윤도를 다음식에 의해 측정하였다.

$$\text{팽윤도}(\%) = \frac{W_w - W_D}{W_D} \times 100 \quad (1)$$

여기서 W_D 및 W_w 는 각각 건조 고분자의 무게와 습윤 고분자의 무게이다.

Poly(AA-co-AN) 막의 제조

Emulsifier-free copolymerization 방법으로 만들어진 poly(AA-co-AN)의 용매로 DMF를 사용하였으며 공중합체막의 제조방법은 다음과 같다. 용매인 DMF에 공중합체의 고형분함량이 25wt% 되게 상온에서 충분히 교반하여 용해시켰다. 유리필터(2G2)를 이용하여 감압하에서 여과하여 부유물 및 불순물을 제거한 공중합체 용액을 유리판에 캐스팅하였다. 균일한 고분자막을 제조하기 위해 60°C로 유지된 오븐에 넣고 1시간 가량 가열한 후, 100mmHg 감압하에서 30시간 정도 건조시켜 용매를 제거하였다. 건조한 공중합체캐스팅된 유리판을 수조에 침지시켜 열수처리하였다. 5시간 후, 막을 유리판에서 분리시켜 다시 건조한 후 투과증발에 사용할 막을 제조하여 건조상태로 보관하였다.

투과증발실험

투과증발장치는 스테인레스 스틸로 만든 투과 셀과 온도조절장치 및 투과되어 나오는 증기를 응축시켜 포집하는 유리관 트랩으로 구성되어 있다. 투과셀의 윗부분은 500cm³의 용적을 가지고 있으며, 액체와 접촉되는 막의 면적은 25.98cm²이다. 아래부분의 압력은 5 torr로 유지되었다. 투과증발실험은 각각 15, 30, 60, 75°C에서 수행하였다. 투과증발장치는 참고문헌 8의 Fig. 1에 나타낸 것과 동일하다.

선택도의 분석은 Shimadzu 6A 가스크로마토그래프에 의해 행해졌다. 컬럼 충전물질은 Porapak Q이고, 검출기(Detector)는 TCD(Thermal Conducti-

vity Detector)를 사용하였으며, 컬럼은 3m 길이의 스테인레스관을 사용하였다. 선택도(Separation Factor) $\alpha_{1/2}$ 는 다음과 같다.

$$\alpha_{1/2} = \frac{Y_1/Y_2}{X_1/X_2} \quad (2)$$

여기서 Y_i 는 투과물의 중량분율이고 X_i 는 공급액의 중량분율이다. 1은 물을 2는 아세트산을 나타낸다.

결과 및 고찰

공중합체

공중합체의 원소분석결과를 Table 2에 나타내었다. 이 결과로부터 중합체내의 AA의 몰 분율을 계산하였다. 공중합체 막은 각각 E1, E2, E3, E4 및 E5로 명명하였으며, EA 1108 Elemental Analyzer를 이용한 원소분석결과 각각 AA는 13.96, 26.2, 37.78, 48.33 그리고 55.18 mol%이었다.

Emulsifier-free copolymerization^{9~15}에 의한 고분자 합성 방법을 주로 막으로 쓰이는 소재에 응용하는 주된 이유는 유화제에 의한 오염으로 깨끗한 고분자막을 얻을 수 없었던 기존의 문제를 개선하며, 중합이 micelles 안에서 이루어지기 때문에 고중합도의 고분자를 얻을 수 있고, 고분자막 형성능을 높여 주기 때문이다. 이러한 이유로 인해 이 방법은 의료용 재료 합성에 응용되기도 하였다.¹⁶

Ohtsuka 등은 아크릴아미드와 스티렌의 emulsifier-free copolymerization에서 pH가 중합체계에 영향을 미치며, pH 9일때 안정한 공중합체를 얻을 수

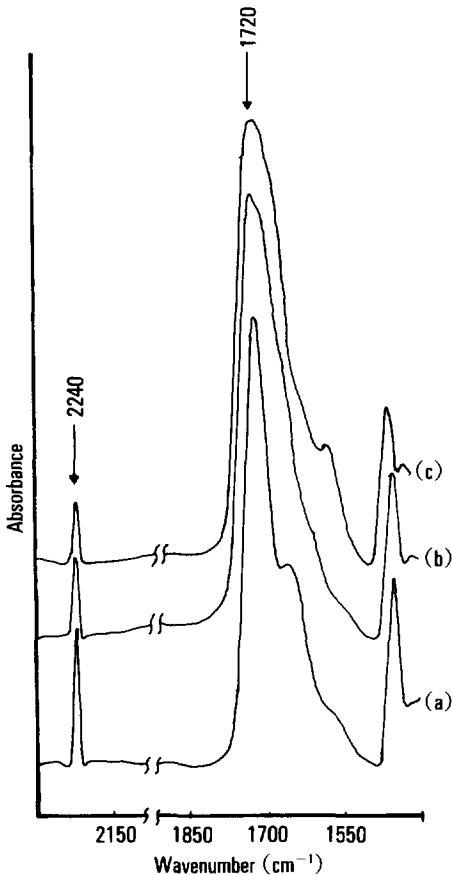


Fig. 1. IR spectra of poly(AA-co-AN) containing (a) 26 mol%, (b) 48 mol%, and (c) 55 mol% of acrylic acid.

Table 2. Elemental Analysis of Poly(acrylonitrile-co-acrylic acid)

sample	C H O N				Mole Fraction of AA in Copolymer
	[%]				
E1	63.13	5.20	23.10	8.57	0.1396
E2	59.43	5.57	19.32	15.68	0.2620
E3	56.73	5.88	15.66	21.73	0.3778
E4	53.67	5.66	12.96	27.71	0.4833
E5	50.86	4.86	11.61	32.67	0.5518

있었다고 보고하고 있다.⁹ 본 실험에서는 단량체 용액의 pH가 7일때 가장 안정한 상태로 높은 수율의 고분자 생성물을 얻을 수 있었다.

Fig. 1에는 합성된 공중합체의 FT-IR spectra를 나타내었다. 2240cm⁻¹부근에서 -CN 기의 신축진동에 의한 특성 흡수 피크가 나타났으며, 1720cm⁻¹부근에서 -COOH의 카르보닐기에 의한 신축진동 피크를 확인할 수 있었다. 또한, -CN기에 대한 피크가 공중합체 막내의 -CN기 함량이 적어질수록 피크강도가 적어지는 것으로 보아 Table 2의 원소분석결과와 일치함을 알았다.

합성된 공중합체의 성질을 Table 3에 나타내었다. 측정결과 공중합체내의 AA 함량이 증가할수록 물에 대한 접촉각이 감소함을 볼 수 있었다. 이는 고분자 막내의 카르복시기의 증가로 인한 물에 대한 친화력이 증가하기 때문이라 사료된다. 팽윤도 측정 결과 카르복시기를 도입시킨 고분자막에 있어서 아세트산에 대해서는 0.63~1.77 정도의 낮은 팽윤도를 보인 반면에, 순수한 물에 대해서는 5.94~37.27 정도로 아세트산에 비해 팽윤도가 10~20배 가량 큰 것을 알 수 있었다. 점도측정결과 E1과 E2가 다른 공중합체보다 큰 값을 나타낸 반면에, AA 함량이 늘어날수록 점도가 낮아짐을 알 수 있었다. 이것은 유화중합시 AA함량의 증가로 인한 micelles의 안정성저하로 중합도가 감소하기 때문이라 사료된다.

막의 팽윤도

Fig. 2에 공중합체중 E5막에 대한 물/아세트산 혼

합물의 농도에 따른 용해 평형 후의 팽윤정도를 나타내었다. 시험온도는 28℃로 균일하게 조정하였다. Poly(AA-co-AN)의 물/아세트산계에서 팽윤정도는 공급액중 물의 농도가 40wt%일때 최대값을 가졌다. 전반적으로 순수한 아세트산에서는 팽윤이 거의 이루어지지 않은 반면에, 순수한 물에서는 다소의 팽윤을 보이는 것으로 보아 공중합체가 아세트산보다는 물에 더 친화력이 있음을 알 수 있다. E5막의 경우에는 순수한 아세트산에서 보다 물에서 60배정도 더 팽윤됨을 알 수 있었다. 공급액중 물의 농도 10 wt%에서 40wt%까지는 팽윤도가 70~116%으로 증가하였고 물의 농도가 40wt%일 때 최대값을 나타냈으며 그 값은 순수 아세트산에 비해 193배, 순수 물에 대한 팽윤도 보다는 약 3배 더 큰 것이다.

순수한 물의 경우에는 강한 수소결합력때문에 물분자들이 서로 뭉쳐 cluster를 형성하게 된다.¹⁷ Sulfonated polystyrene수지에 의한 아세트산 수축의 경우 막내의 free water들은 각각의 -SO₃H기에 4개이하의 물분자가 결합된 형태를 이루고 있다고 보고하고 있다.^{17,18} 물분자들이 이러한 cluster를 형성하여 고분자막내로 물분자들이 침투해 들어가는 것을 억제하게 된다.¹⁹ 아세트산이 첨가되면 아세트산 분자들이 이 cluster를 파괴하여 결과적으로 물의 침투를 용이하게 해준다. Fig. 2에서 나타난 것과 같이 물의

Table 3. Properties of Poly(acrylonitrile-co-acrylic acid) Membranes

Sample	Contact angle[°]	Swelling degree[%]		η _{inh} *
		water	AcOH	
E1	52.06	10.08	0.79	3.79
E2	50.12	13.87	1.02	2.59
E3	47.68	29.88	0.69	1.18
E4	46.60	37.27	1.77	1.96
E5	44.54	36.10	0.63	1.47

*Concentration was 0.5wt% in dimethylformamide measured at 27°C.

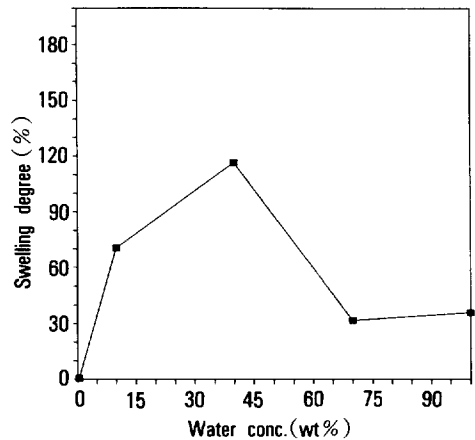


Fig. 2. Swelling degrees of E5(■) membrane as a function of water concentration.

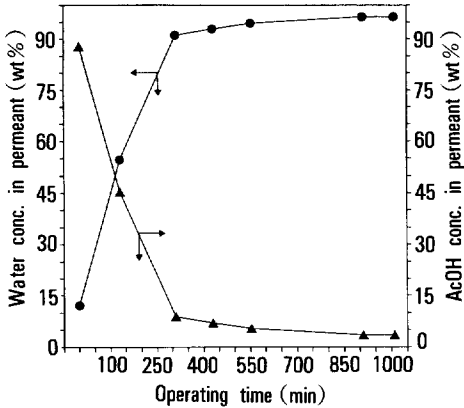


Fig. 3. Effect of operation time on the acetic acid(▲) and water(●) concentration in permeate through E5 membrane. The membrane thickness was 36.33 μ m, the feed concentration was 90wt% acetic acid, and feed temperature was 15 $^{\circ}$ C.

함량이 70wt% 이상이 되면 이러한 cluster 형성의 영향으로 팽윤정도가 크지 않았으며 물의 함량이 40 wt%일때 cluster형성이 잘 되지 않음을 알 수 있었다. 또한, 물의 함량이 낮을 때는 아세트산이 cluster를 파괴함에도 불구하고 물의 절대량이 작기 때문에 팽윤정도가 작아지게 된다.

투과증발

Fig. 3은 E5막을 사용하여 온도 15 $^{\circ}$ C에서 아세트산 용액의 농도 90wt%의 공급액에 대한 투과증발결과로 얻은 투과물을 가스크로마토그래피로 분석하여 투과물 중 물/아세트산의 중량의 변화를 운전시간에 대해 조사하여 보았다. 운전시간이 5시간이전일 경우에는 공중합체막내의 카르복시기에 의한 선택적분리가 이루어지지 않았지만 그 이후에는 선택적분리가 이루어짐을 알 수 있었다. 아세트산 용액의 농도가 90wt%인 공급액을 사용하였으므로 공중합체막 표면에 아세트산분자가 분포할 확율이 더 크다. 따라서 투과증발분리의 추진력인 감압상태가 형성될 초기에는 투과물중 아세트산의 중량이 더 크다가 이후 카르복시기와의 수소결합력 및 분자크기에 의한 확산속도가 더 큰 물의 중량이 증가하여 일정한 평형에 도달함을 알 수 있었다. 적어도 10시간이상 투과증발을 시행해야 안정한 선택도를 얻을 수 있었다.

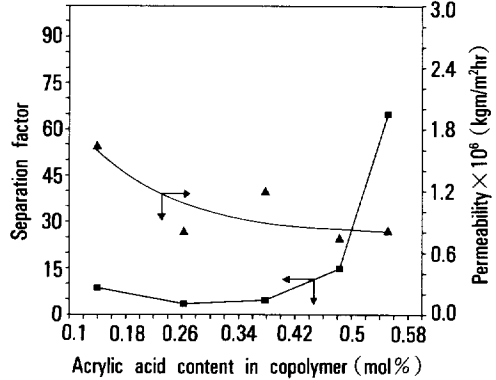


Fig. 4. Effect of acrylic acid contents in poly(AA-co-AN) membranes on separation factor(■) and permeability(▲). The feed concentration was 90wt%, the feed temperature was 15 $^{\circ}$ C, and the membrane thicknesses were 16~20 μ m.

반면에, 아세트산 농도가 90wt% 이하인 공급액을 사용한 경우에는 2~3시간 이내에 평형에 도달하였다.

Fig. 4는 15 $^{\circ}$ C에서 90wt%의 아세트산 수용액을 공급액으로 사용하고, 막 두께를 16~20 μ m로 하였을 경우 공중합체내의 AA 함량이 투과증발 선택도와 유량에 미치는 효과를 나타내었다. 투과 유량은 대략 0.1 kg/m²hr 이었으나, 선택도는 AA 함량이 증가할수록 증가하여 55mol%의 AA를 공중합체내에 함유하는 E5막의 경우에는 아세트산에 대한 물의 선택도가 65에 이르렀다. 이것은 고분자내의 AA 함량이 증가하면 전체유량과 아세트산 유량은 약간 감소하고 물의 유량이 증가한 결과로써 친수성 부분인 AA의 함량 증가와 직결되었다. 이것은 유사한 막을 사용해 물-에탄올 분리에 사용한 경우의 현상과 반대로서 AA 함량이 증가하면서 에탄올 유량은 증가하고 물의 유량은 약간 감소하여 선택도가 감소하는 경향을 보인것과 대조적이었다.²⁰ 즉, 에탄올-물과 아세트산-물의 혼합물의 경우 공중합체내의 -COOH기와 친화성이 다른 것을 알 수 있었다. 또한 AA의 함량이 55mol% 이상일 경우는 과도한 팽윤으로 인해 분리성능이 떨어질 것으로 예상된다.

일반적으로, 막의 두께가 투과증발성능에 미치는

영향으로는 두께가 감소하면 투과유량은 늘어나지만 선택도에는 영향을 미치지 않는다고 보고하고 있다.²¹ 이 경우는 용해-확산 모델이 적용되어 특정한 성분이 막의 표면에 용해되어 막내로 확산되어 투과되므로 막의 확산저항을 줄이면, 즉 막 두께를 낮추면, 투과도는 증가한다는 것이다. 선택도는 막의 표면에 용해되어있는 특정성분에 영향을 받을 뿐이므로 용해-확산 모델이 적용되는 고분자의 경우는 특별한 영향을 못 미친다.

그러나 많은 경우에 특히 유리상의 고분자, 예를 들면 PAN, PS 등을 변성시킨 막의 경우 두께가 감소하면 당연히 투과도는 증가하나 선택도의 급격한 감소를 갖는 것으로 보고하고 있다.^{22,23} 이것은 막내의 단면적에도 용해될 수 있는 물질들, 즉 carrier가 존재하거나 팽윤이 되는 경우에 이 같은 현상이 일어나는 것으로 풀이되고 있다.

본 연구의 경우에도 가장 성능이 좋은 E5막을 선택하여 막두께의 영향을 검토하였다. 공급액으로 90 wt% 아세트산, 15°C에서 투과증발실험한 결과의 막 두께 영향을 Fig. 5에 나타내었다. 유량은 막 두께가 증가함에 따라 감소함을 알 수 있었다. 그러나 선택도는 막 두께에 따라 급격히 증가하는데 이것은 막이 두꺼워질수록 아세트산의 유량보다는 물의 유량이 상대적으로 많아지는 결과로 해석할 수 있다. 즉,

막이 두꺼워지면 투과물질들(아세트산, 물)에 대한 확산저항이 커지는데, 이 중에서 특히 분자 크기가 큰 아세트산에 대한 저항이 물에 대한 저항보다 상대적으로 더욱 커진 결과라고 볼 수 있으며, 또한 실험에서 사용된 공중합체막은 친수성이 큰 막이므로 이러한 특성이 용질투과에 영향을 미치기 때문에 Fig. 5의 결과가 얻어졌다고 사료된다. 막 두께를 약 3 μ m에서 62 μ m까지 변화시킴을 통해서 물에 대한 선택도를 16정도에서 924까지 향상시킬 수 있었다.

Fig. 6은 E5막($\ell=36.33\mu$ m)을 통한 88wt% 아세트산 수용액의 공급액 온도 효과를 Arrhenius plot하였다. 공급액 온도가 증가할수록 막내의 분자의 열운동이 활발해져, 상대적으로 아세트산 유량증가정도가 물의 유량증가정도보다 더 커서 결과적으로 선택도 감소가 일어났다. 일반적으로 온도의 상승에 따른 투과유량의 증가는 Eyring's "holes" 이론으로 설명이 가능하다.²³ 즉, 온도가 증가함에 따라 분자사슬의 형태가 변하며, 이로인해 분자사슬간의 holes 또는 자유체적이 형성되어 투과유량이 증가하게 되는 것이다. 물과 아세트산 투과에 대한 활성화 에너지는 각각 약 6.54 kcal/mol과 11.91 kcal/mol이었다. 이러한 사실로 미루어 보아 아세트산이 물보다 투과에 있어 온도에 대해 더 민감함을 알 수

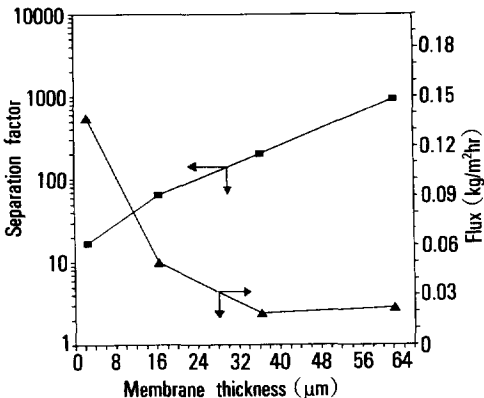


Fig. 5. Effect of thickness of E5 membrane on separation factor(■) and flux(Δ). The feed temperature was 15°C and the feed concentration was 90wt%.

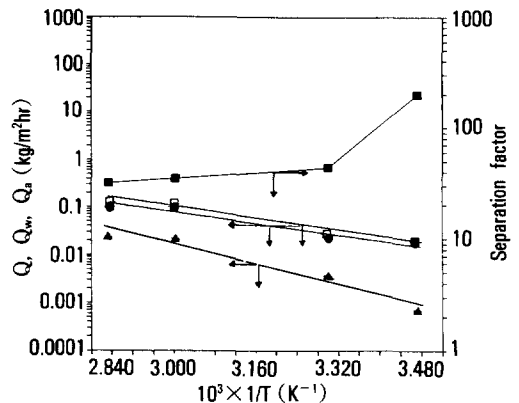


Fig. 6. Effect of feed temperatures on separation factor(■), total flux(\square), water flux(\bullet) and acetic acid flux(\blacktriangle) through E5 membrane. The membrane thickness was 36.33 μ m and feed concentration was 90 wt%.

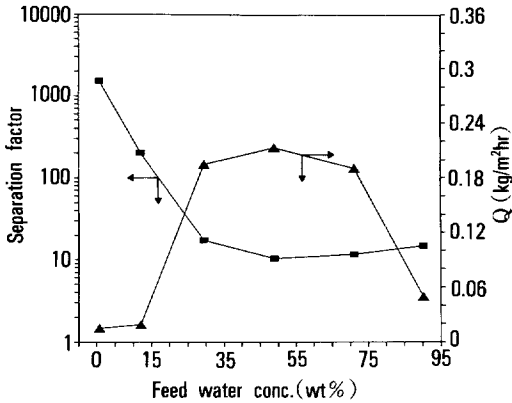


Fig. 7. Effect of feed water concentrations on separation factor(■) and flux(▲) through E5 membrane. The membrane thickness was 36.33 μ m and the feed temperature was 15 $^{\circ}$ C.

있었다.

Fig. 7은 E5막에 대해 온도 15 $^{\circ}$ C에서, 36 μ m인 막을 사용하여 아세트산-물혼합액 중에서 물의 농도가 투과증발성능에 미치는 효과를 나타내었다. 유량은 Fig. 2에서의 팽윤도 실험과 유사한 경향을 보였다. 즉, 공급액 중 물의 농도가 약 30~70wt% 범위에서 최대값을 갖고, 물농도가 30wt% 이하이거나 70wt% 이상인 범위에서는 유량이 감소하였다. 이것은 팽윤도 실험결과에서도 지적하였듯이 30~70wt%의 아세트산 농도 영역에서 물과 아세트산의 coupling 효과의 영향으로 막내에서 물의 cluster가 잘 형성되지 않기 때문인 것으로 사료된다. 따라서 이 농도영역에서는 공급액이 막에 대해 가소제역할을 하여 유량이 최대치의 값을 갖고 이 이외의 농도영역에서는 물 혹은 아세트산 자체가 cluster를 이루며 막에 대해서는 salting out effect를 나타내어 투과액의 유량이 낮은 것으로 생각되어진다. 물이 적은 80wt% 이상의 아세트산 영역에서는 물에 대한 선택도가 ~200까지의 범위에 있었으나 그 이하의 농도에서는 선택도가 10~20 부근이었다.

Fig. 8에 공급액 중 물의 농도에 따른 효과를 물 유량 (Q_w)과 아세트산 유량(Q_a)으로 나누어 표시하였다. 이 결과는 Fig. 2 및 7과 유사한 경향을 나타내었다. 그림에서도 나타났듯이 E5막은 전반적인

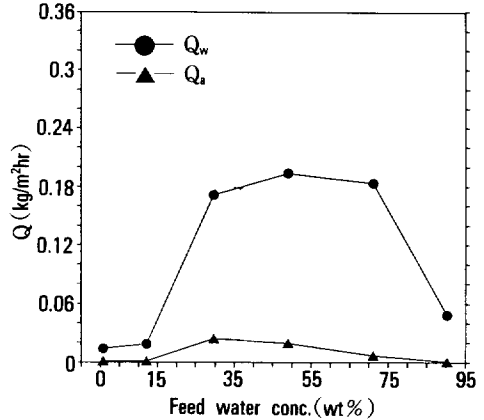


Fig. 8. Effect of feed water concentrations on water flux(●) and acetic acid flux(▲) through E5 membrane. The membrane thickness was 36.33 μ m and the feed temperature was 15 $^{\circ}$ C.

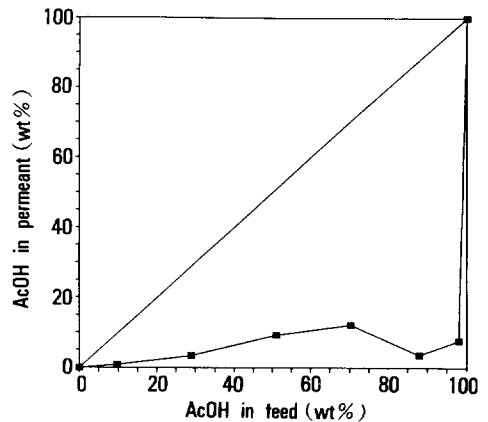


Fig. 9. Separation of aqueous acetic acid through E5 membrane. The membrane thickness was 36.33 μ m and the feed temperature was 15 $^{\circ}$ C.

범위에 걸쳐 거의 물만을 투과시킴을 알 수 있었다.

Fig. 9에는 E5막의 투과증발분리 성능을 나타내었다. 기존의 증류법에서 생기는 문제점인 공비점이 없이 대체로 전아세트산 수용액 농도범위에서 물에 대해 좋은 분리성능을 갖고 있음을 알 수 있었다.

결 론

본 연구에서는 유화제를 사용하지 않고 아크릴로

니트릴과 아크릴산을 물분율 0-55%까지 변화시켜가며 공중합체를 합성하고 이를 제막하여 아세트산 수용액 분리용 재료로서의 가능성을 검토하였다. 이들 중합체막들은 카르복시기가 포함되어 있어서 물에 대해 친화성을 나타내며 특히 아크릴산이 0.55중량분율이 들어있는 E5막이 성능이 좋았으며, 막의 두께, 공급액 온도 그리고 공급액중의 아세트산 조성효과를 조사하였다.

공급액 조성이 90wt%의 아세트산 수용액에 대하여 공급액 온도가 15°C에서 두께가 약 62.2 μm 인 E5막이 선택도 924.4, 유량 22.3g/m²hr의 성능을 갖는 것을 알았다. 전반적인 투과증발분리 결과는 선택도 10.3~1522.4, 유량 15~213 g/cm²hr의 값을 갖는 것으로 나타났다.

또한 투과분리현상은 아세트산의 가수화효과와 카르복시기에 의한 수소결합력이 주요한 요소가 되어 이루어짐을 알 수 있었다. 물에 대해 친화성이 있고, 제막성이 우수하지만, 투과되는 유량이 적은 문제점을 가진 PAN막에 특성작용기인 카르복시기를 도입함으로 이러한 문제점을 개선할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. Y. M. Lee, *Polymer(Korea)*, **13**(1), 3 (1989).
2. A. Streitwieser and C. H. Heathcock, "Introduction to Organic Chemistry" 3rd ed., p 863, Macmillan Publishers, 1985.
3. R. Y. M. Huang, Y. Xu, Y. Jin, and C. Lipski, *Proceedings of the Second International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry*, San Antonio, USA, 8-11 March 1987. Bakish Materials Corporation, New Jersey 225-239, 1987.
4. R. Y. M. Huang and C. K. Yeom, *J. Membrane Sci.*, **58**, 33 (1991).
5. H. Miyoshi, K. W. Böddeker, K. Mattenbach, and A. Wenzlaff, *膜(Membrane)*, **13**(2), 109 (1988).
6. T. Q. Nguyen, A. Essamri, R. Clémemt, and J. Néel, *Makromol. Chem.*, **188**, 1973 (1987).
7. M. Yoshikawa, T. Yokoshi, K. Sanui, and N. Ogata,

- 膜(Membrane)*, **10**(4), 247 (1985).
8. Y. M. Lee, D. Bourgeois, and G. Belfort, *J. Membrane Sci.*, **44**, 161, 1989.
9. Y. Ohtsuka, H. Kawaguchi, and Y. Sugi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 1637 (1981).
10. K. Sakota and T. Okaya, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**(11), 3133 (1976).
11. M. S. Juang and I. M. Krieger, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **14**, 2089 (1976).
12. T. Matsumoto, M. Okubo, and S. Onoe, *Kobunshi Ronbunshu*, **33**(10), 565 (1976).
13. K. Sagota and T. Okaya, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**(7), 1725 (1976).
14. K. Sakota and T. Okaya, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**(7), 1745 (1976).
15. A. R. Goodall, M. C. Wilkinson, and J. Hearn, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **15**, 2193 (1977).
16. K. Y. Kim and J. H. Kim, *Polymer(Korea)*, **11**(1), 71 (1987).
17. Kesting, "Synthetic Polymeric Membranes" 2nd Ed., A Wiley-Interscience Publication, p 159, New York, 1985.
18. D. Reichenberg and W. Wall, *J. Chem. Soc.*, 3364 (1956).
19. P. Aptel, N. Challard, J. Cuny, and J. Neel, *J. Membrane Sci.*, **1**, 271 (1976).
20. Y. M. Lee and W. J. Wang, *Makromol. Chem.*, **191**, 3131 (1990).
21. J. W. F. Spitzen, Ph. D. Thesis, Twente University, Netherlands, 28, 1988.
22. J. W. F. Spitzen, G. H. Kooops, M. H. V. Mulder, and C. A. Smolders, *Proceeding of 3rd International Conference on Pervaporation Process in the Chemical Industry*, p 252, held in Nancy, France, Sept. 19-22, 1988.
23. Y. M. Lee and G. Won, *Polymer J.*, **22**(7), 578 (1990).
24. A. Mochizuki et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 3375 (1989).