

기체분리용 고분자막

강 용 수*

서 론

고분자막을 이용한 기체분리법이 10여년 전 Monsanto사에서 최초로 상업화된 이래 성장을 거듭하여, 1986년 현재 Monsanto의 PRISM[®] 분리기를 이용하는 플랜트가 약 100여개에 달하며, PRISM[®]의 판매고는 약 5천만불(1984년기준)에 이르렀다. 또한 Dow Chemical사는 Monsanto 보다 조금 늦게 기체분리용 고분자막 개발에 성공하여, 산소/질소 분리용 GENERON[®]을 시판하고 있다. 그 외에 Du Pont, W. R. Grace 및 Signal-Allied의 UOP(SPIRAGAS[®]) 등에서도 기체분리용 고분자막 개발에 박차를 가하고 있으며, 일본의 Asahi Glass, Toyobo 및 Toray 등에서도 산소/질소 분리용 고분자막 개발에 많은 연구비를 투입한 결과(1982~1986: 33.3억 ¥) 1988년에는 제품들이 시판될 예정이다.

기체분리막의 용도는 크게 1) 수소 회수 혹은 H_2/CO 비율 조절, 2) CH_4/CO_2 분리, 그리고 3) 산소/질소 분리 등이나 현재 세번째의 공기중에서 산소/질소 분리에 대한 응용이 가장 큰 관심의 대상이 되고 있다.

기체혼합물은 고분자막에서의 각 기체의 투과도 차이에 따라 분리되며, 분리막은 보통 투과성과 선택성으로 이들의 투과성능을 평가한다.

본 총설에서는 우선 이론적 배경으로 투과성과 선택성에 대한 기초이론을 서술하고, 다음에 이를 배경으로 고분자소재들의 구조와 투과특성의 상관관계를 개략적으로 설명하고자 한다.

이론적 배경

Fick의 법칙에 따르면 용질투과속도, J 는 용질의 농도구배, $\partial C/\partial x$ 에 비례하고, 비례상수를 확산계수, D 라 정의한다.

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1)$$

정상상태에서는 식(1)은 다음과 같다.

$$J = D \frac{\Delta C}{L} \quad (2)$$

여기서 ΔC 는 고압 및 저압측에서의 용질의 표면농도차이며, L 은 분리막의 두께이다. 그런데 용질의 표면농도는 측정하기가 일반적으로 까다롭기 때문에 편의상 측정이 쉬운 압력차(ΔP)를 식(2)의 ΔC 대신 사용하는 것이 일반적이다(식(3)).

$$J = DS \frac{\Delta P}{L} = \bar{P} \frac{\Delta P}{L} \quad (3)$$

여기서 $S(=C/P)$ 는 용해도상수 혹은 Henry 법

Polymeric Membrane Materials for Gas Separations

*한국과학기술원 고분자화학연구소(Yong Soo Kang, Polymer Chemistry Lab., Korea Advanced Institute of Science and Technology, P. O. Box 131 Cheongryang, Seoul, Korea)

칙 상수이며, \bar{P} 는 투과도 계수로서 다음과 같이 정의된다.

$$\bar{P} \equiv DS \quad (4)$$

즉 정상상태에서의 투과계수, \bar{P} 는 용질의 운동도를 나타내는 확산계수 D 와, 용질과 분리막 소재와의 열역학적 친화력을 나타내는 용해도계수 S 의 곱으로 정의된다.

기체가 단일 성분일때의 투과특성은 \bar{P} 로 충분하나, 기체혼합물(예 1과2)을 분리할 경우는 기체 1의 투과도 \bar{P}_1 이외에도 기체 각 성분의 선택적 투과특성을 나타내는 선택도계수, α_{12} 가 필요하며, α_{12} 는 단순히 각 성분의 투과도계수의 비로 정의된다.¹

$$\alpha_{12} = \frac{\bar{P}_1}{\bar{P}_2} = \left(\frac{D_1}{D_2}\right) \left(\frac{S_1}{S_2}\right) \quad (5)$$

그런데 식(4)의 투과도계수의 정의를 이용하면 α_{12} 는 식(5)의 둘째 항과 같이 표현할 수 있는데, (D_1/D_2) 는 각 성분의 운동도차이에 의한 선택도에 대한 기여도를, 그리고 (S_1/S_2) 는 용해도차이에 의한 기여도를 나타낸다.

식(4) 및 (5)에서 보듯이 분리막의 투과특성 즉, \bar{P}_1 와 α_{12} 를 이해하기 위해서는 고분자에 있어서의 확산 및 용해거동에 대한 이해가 전제되어야 한다. 따라서 다음에는 고무상 및 유리상 고분자에서의 용질의 확산 및 용해거동에 대해서 살펴보고자 한다.

먼저 고무상 고분자에서 투과특성을 결정하는 첫번째 요소인 확산계수는 일정온도에서 단지 용질의 농도에만 의존되며(Fickian), 아래와 같이 정의된다.²

$$D_1 = RTm_d \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial \ln \phi_1} \right) \quad (6)$$

여기서 m_d 는 고분자속에서 용질의 운동도를 나타내며, 고무상 고분자에서는 자유부피이론으로

잘 설명된다.^{3,4} $(\partial \ln a_1 / \partial \ln \phi_1)$ 은 용질의 흡수가 용질-고분자계의 열역학적 비이상성(non-ideality)에 주는 영향을 나타내며, a_1 과 ϕ_1 는 각각 용질의 활동도 및 부피분율이며, R 은 기체상수이다.

그런데 대부분의 기체-고분자계에서는 서로의 친화력이 작고, 용해도가 낮기 때문에 m_d 와 $(\partial \ln a_1 / \partial \ln \phi_1)$ 은 일정하게 되며, 결과적으로 확산계수는 보통 일정상수이다. 그러나 기체-고분자간의 상호작용이 클 때, 용질의 용해도가 증가하여 m_d 및 $(\partial \ln a_1 / \partial \ln \phi_1)$ 은 농도의존성이 커지고, 결과적으로 D 는 용질의 농도에 따라 크게 변하게 된다.

투과특성을 결정하는 두번째 요소인 용해거동을 나타내는 S 는 기체-고분자들의 상호작용 즉, 열역학적 친화력을 나타낸다. 그런데 대부분의 기체들은 고분자와의 친화력이 낮아 기체의 용해도가 낮으며, 이들의 용해도 계수 S 는 일정상수이다(Henry 법칙). 그러나 기체압력이 아주 높거나 기체의 용해도가 클 때는 팽윤현상이 수반되므로 단순한 Henry법칙으로 설명할 수 없다. 이 경우 용해거동을 설명하기 위해 Flory-Huggins 식을 많이 이용한다.

$$\ln a_1 = \ln(1-\phi_1) + \phi_1 + \chi(1-\phi_1)^2 \quad (7)$$

여기서 a_1 은 기체의 활동도이며, 이상기체일 때는 기체의 상대압력(p/p° : p° 순수기체의 평형압력)으로 표시된다. ϕ_1 은 고분자에 녹아 있는 기체의 몰분율이며, χ 는 Flory-Huggins 상수이다. 결과적으로 용해도계수 S 는 일정상수가 아니며, 압력이 증가할수록 증가하는 거동을 보여준다.

이상에서 고무상 고분자에서의 용해 및 확산거동을 개괄적으로 살펴 보았는데, 유리상 고분자에서는 고무상에서와는 달리 Fick의 법칙이 적용되지 않는다(non-Fickian).⁵ 유리상 고분자에서의 non-Fickian 거동을 설명하기 위한 여러가지 모델들이 제안되었으나,⁶ 아직 모든 확산 및 용해거동을 설명할 수 있는 엄밀한 모델은 개발되지 않았다. 그런데 기체압력에 따른 용해도 실험자료를

기초로 하여 개발된 DSM⁷ (dual sorption model) 이 많이 응용되므로, 본 총설에서는 DSM만을 개괄적으로 설명하고자 한다 (Fig.1 참조).

DSM에서는 유리상 고분자를 균일한 구조로 보지 않고, 미세공(microcavity)들이 연속적인 매트릭스속에 분산되어 있다고 가정했다.⁷ 따라서 기체는 매트릭스에 용해될 뿐만아니라 미세공에도 흡착될 수 있으며, 매트릭스에는 (C_D) Henry의 법칙 그리고 미세공(C_H)에는 Langmuir 흡착식에 따른다고 가정했다. 따라서 기체의 용해도는 Fig.1과 같이 위로 분록하게 되며, 용해도(C)는 다음식(8)과 같이 쓸수 있다.

$$C = C_D + C_H = k_D p + \frac{C_H' b p}{1 + b p} \quad (8)$$

여기서 k_D는 Henry상수, C_H'와 b는 각각 기체의 포화 및 친화상수이다. 식(8)에서 보듯이 저압일 때는 C_H가 전체의 용해도에 크게 기여하나, 압력이 증가할 수록 C_H의 기여도가 감소하는

대신 C_D의 기여도가 점점 증가한다. 따라서 DSM 또한 확산 및 용해기동의 농도 혹은 압력 의존성을 보여준다. 결과적으로 DSM은 유리상 고분자에서의 투과 특성을 비교적 잘 설명한다. 아울러 DSM을 유도하기 위한 가정들을 완화하면서 좀더 엄밀한 모델을 개발하기 위한 많은 연구가 진행되고 있다.^{8,9}

이상과 같이 투과특성의 두 요소인 확산 및 용해계수에 대해서 살펴보고, 다음에는 고분자의 구조가 기체의 투과특성에 미치는 영향을 정성적으로 약술하고자 한다.

고무상 고분자에서는 고분자사슬의 전체 운동성이 크기 때문에 기체 분자의 크기에 따라 확산계수의 변화가 크지 않으며 확산활성화에너지도 유리상에서 보다 높다. 이런 결과로 볼 때 투과특성은 주로 용해도차이에 따라 좌우되며, 기체의 투과성이 높은 반면 선택성은 낮은 투과특성을 보여준다. 반면에 유리상 고분자들은 고무상의 것과는 달리 분자사슬의 운동성이 동결되어 매우 경직된 구조를 갖는다. 이 경우 기체는 동결된 구조속의 빈 공간을 따라 확산되므로 확산 활성화 에너지는 고무상에서 보다 오히려 낮고, 기체의 크기에 따라 확산속도가 크게 변한다. 그러므로 유리상 고분자에서는 기체-고분자의 친화력에 의한 선택성보다는, 기체의 운동도선택도 즉, 고분자사슬의 경직성과 사슬들 간의 거리에 따라 \bar{V}_1 와 α_{12} 가 좌우된다. 결과적으로 유리상 고분자에서는 기체의 투과성은 낮으나 상대적으로 높은 선택성을 보여준다.

기체분리용 고분자소재

전술한 바와 같이 분리막의 투과특성을 좌우하는 두가지 요인은 고분자사슬의 경직도와 사슬들 간의 거리이다. 아래 Table 1은 고분자소재에 대한 산소/질소의 투과특성자료인데,¹⁰ 보는 바와 같이 경직도가 낮은 고무상 고분자에서는 투과도는 큰 반면 선택도는 낮다. 유리상 고분자에서는 이와는 반대로 우수한 선택도와 낮은 투과성을 보

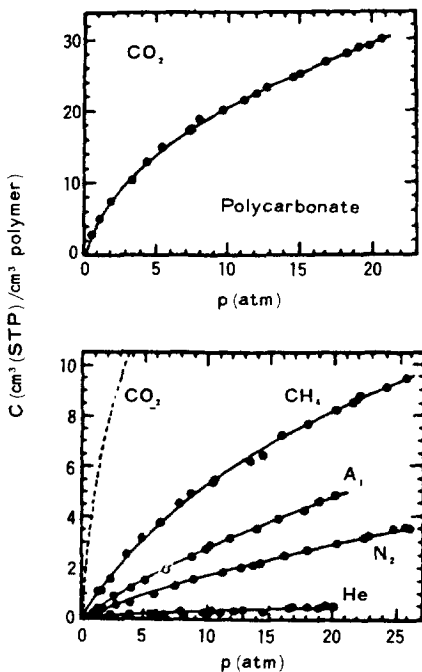
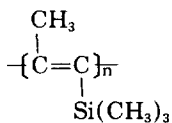


Fig. 1. Sorption isotherms for various gases in polycarbonate at 35°C.¹

Table 1. Selected Oxygen Permeabilities and Oxygen/Nitrogen Selectivity Coefficients.¹⁰

Polymer	Oxygen Permeability $\left(\frac{\text{cc (STP), cm}}{\text{sq. cm, cm Hg } \Delta p} \right) \times 10^8$	Oxygen/Nitrogen Selectivity Coefficient
Dimethyl silicone rubber	60	2.2
Natural rubber	2.4	2.7
Ethyl cellulose	2.1	3.1
Polyethylene	0.8	2.8
BPA polycarbonate (Lexan)	0.16	6.7
Butyl rubber	0.14	4.1
Polystyrene	0.12	7.6
Cellulose acetate	0.08	2.5
Methyl cellulose	0.07	2.9
Polyvinyl chloride	0.014	3.0
Nylon 6	0.004	3.8
Mylar	0.0019	6.0
Kel F	0.001	4.3
Polyvinylidene chloride (Saran)	0.0005	5.0

여준다. 특히 실리콘 고분자는 다른 소재들 보다 월등한 투과도를 갖기 때문에 공업적으로 많이 응용되고 있다.^{11,12} 이들의 높은 투과성은 Si-O 결합의 큰 유연성과 길이에 기인한다. 최근 일본에서 투과성이 실리콘 보다 10배나 높은 poly[(1-trimethyl silyl)-1-propyne]을 합성하였으며,¹³ 이의 공업적 응용이 기대되고 있다.



이는 이중결합 때문에 사슬의 경직성이 높고, 아울러 매우 큰 측쇄(trimethyl silyl)가 붙어 있어 사슬들간의 거리가 매우 멀기 때문에 높은 투과성을 보이지만 선택도는 매우 낮다($\alpha_{12}=1.8$).

일반적으로 고분자막에서의 기체의 투과도와 선택도는 서로 상반적이다. 즉 투과도가 높으면 선택도가 낮고, 반대로 선택도가 높으면 투과도가

낮다. 따라서 이와 같은 상반적인 특성을 개량하므로써 투과도 및 선택도를 동시에 높일 수 있는 소재를 찾기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이 연구방향은 1) 신고분자 합성¹³ 혹은 고분자의 개질,¹⁴⁻¹⁶ 2) 복합재료,¹⁷⁻²⁰ 3) 액정²¹⁻²³ 및 4) 축진수송법²⁴⁻²⁸ 등을 이용하는 법으로 나뉠 수 있다.

기체의 투과도와 선택도를 동시에 높이기 위해서는 고분자구조-투과특성의 상관관계를 잘 이해 하므로써 가능하다. Stern 등은 실리콘의 치환기를 변화시키면서 여러 기체들의 용해도를 측정 한 결과, 측쇄가 클수록 CO₂, CH₄ 및 C₃H₈의 용해도가 감소하였고,¹⁴ 또 불소 함유 치환기가 많을 때 CO₂의 용해도가 크게 증가함을 보였다. Kim과 Koros 등은 polyimide의 구조를 변화시키면서 (Fig. 2) 여러기체들의 투과 및 선택도에 미치는 영향을 연구한 결과, 분자구조를 잘 설계하므로써 투과 및 선택도를 동시에 증가시킬 수 있는 고분자막을 만들수 있다는 가능성을 보여 주었다^{15,16} (Table 2).

두번째 복합재료를 사용하는 방법은 고무상 및 유리상 고분자들의 장점을 응용하므로써 투과 성능이 우수한 분리막을 만드는 데 있다. 예를 들어, 투과도가 높은 실리콘과 선택성 및 기계적 성질이 우수한 PC(polycarbonate)를 블록공중합하므로써 우수한 산소/질소 분리특성을 갖는 분리막을 만들 수 있었다.¹⁷ D. R. Paul 등에 의하면 상용성 고분자블렌드를 이용하므로써 분리막의 특성을 최적화시키기 위한 연구가 진행되었으며, PC/-PMMA 혹은 PSt/PPO의 비율을 변화시키므로써 투과 및 선택도를 쉽게 조절할 수 있었다.^{18,19} 그 밖에도 IPN을 이용하여 모폴로지를 조절하므로써 좋은 분리막을 제조하기 위한 흥미있는 연구가 진행되고 있다.²⁰

세번째, 생체막은 액정상태인 리피드로 되어 있으며, 이 액정의 구조가 가역적으로 변화하면서 생체 특유의 우수한 투과성과 선택성을 갖는다. 따라서 생체막의 특성과 비슷한 성질을 가진 합성액정을 사용하여 우수한 분리막을 만들려는 연

Table 2. Permeabilities and Permselectivities of Various Gases in Six Polyimides at 35°C. The Upstream Pressure was 10 atm for He, CO₂, and CH₄, and was 2 atm for O₂.¹⁶

Polymer	PHe (*)	$\frac{PHe}{PCH_4}$	PCO ₂ (*)	$\frac{PCO_2}{PCH_4}$	PO ₂ (*)	$\frac{PO_2}{PCH_4}$	PN ₂ (*)	$\frac{PN_2}{PCH_4}$	PCH ₄ (*)	$\frac{PO_2}{PN_2}$
PMDA-ODA	8.0	135	2.7	45.9	0.61	10.3	0.10	1.8	0.059	6.1
PMDA-MDA	9.4	94	4.3	42.1	0.98	9.8	0.20	1.8	0.10	4.9
PMDA-IPDA	37.1	41	26.8	29.7	7.10	7.9	1.50	1.6	0.90	4.7
6FDA-ODA	51.5	135	23.0	60.5	4.34	11.4	0.83	2.2	0.38	5.2
6FDA-MDA	50.0	117	19.3	44.9	4.60	10.7	0.81	1.9	0.43	5.7
6FDA-IPDA	71.2	102	30.0	42.9	7.53	10.8	1.33	1.9	0.70	5.6

* Permeabilities in Barrers.

$$1 \text{ Barrer} = 10^{10} \left(\frac{\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}}{\text{cm}^2 / \text{sec cmHg}} \right)$$

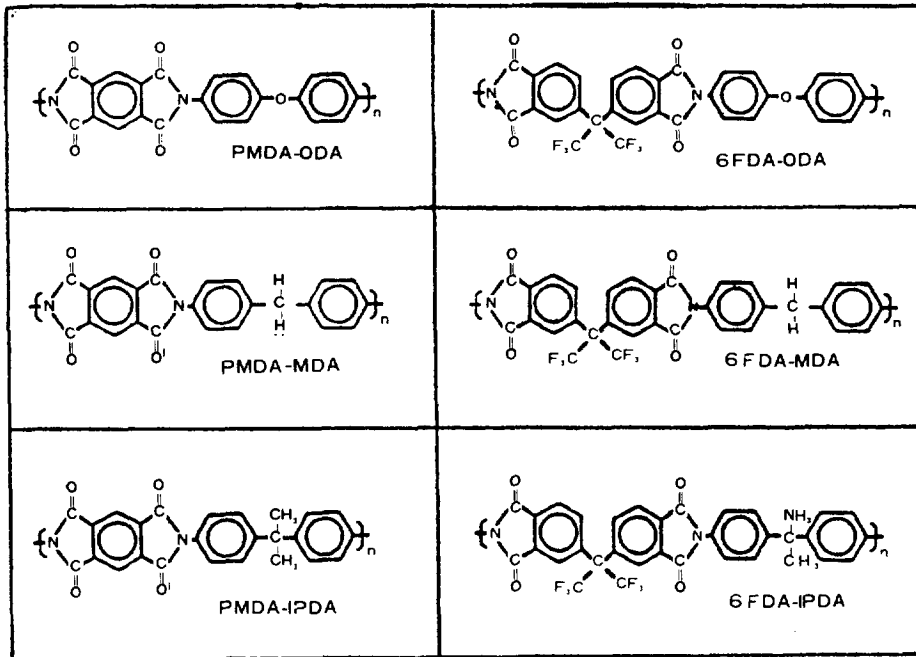


Fig. 2. Chemical structures of polyimides studied.¹⁶

구가 일본에서 많이 행하여지고 있다.^{21~23}

마지막으로 어떤 특정한 기체와 가역적 친화력 혹은 흡착력을 갖는 운반체를 액체 혹은 고체막에 분산시켜 사용하는 축진수송법을 응용하므로써 우수한 분리막을 만들려는 연구방법이다. 이 방법은 O₂^{24~26} 및 CO₂^{27~28} 분리용으로 많이 연구된 결과 아주 우수한 투과특성을 갖는 분리막을 만들 수 있으나, 액체막에서는 운반체들의 농도가

시간이 지남에 따라 점점 감소하여 투과특성이 나빠지기 때문에 실용화되지 못하고 있는 실정이다.

맺음말

분리막의 투과특성은 기체의 투과도와 선택도로 나타내며, 이들은 기체의 확산 및 용해계수에 의하여 좌우된다. 고분자 분리막에서의 기체의 투

과특성은, 일반적으로 고무상에서는 투과도가 높은 대신 선택도가 낮으며, 유리상에서는 이와 반대현상을 보여준다. 따라서 투과 및 선택도를 동시에 증가시킬 수 있는 분리막소재의 개발이 필수적이다. 이는 고분자구조-투과특성의 상관관계를 잘 이해하므로써 가능하며, 이 분야의 많은 연구 진척이 기대된다.

참 고 문 헌

1. R. T. Chern, W. J. Koros, H. B. Hopfenberg, and V. T. Stannett, "Materials Science of Synthetic Membranes": D. R. Lloyd, Ed.: ACS Sym. Ser. 269: Washington, D. C., 1985.
2. C. E. Rogers, in "Polymer Permeability", Chap. 2, J. Comyn, Ed., Elsevier, London, 1985.
3. H. Fujita, *Fortschr. Hochpolym. Forsch.* **3**, 1 (1961).
4. S. A. Stern, in "Membrane Separation Progresses", Chap. 8, P. Mears, Ed., Elsevier, Amsterdam, 1976.
5. J. Crank, "The Mathematics in Diffusion", Oxford Univ. Press, Oxford, 1976.
6. H. L. Frisch, *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 2(1980).
7. W. R. Vieth, J. M. Howell, and J. H. Hsieh, *J. Memb. Sci.*, **1**, 177(1976).
8. G. H. Fredrickson and E. Helfand, *Macromolecules*, **18**, 2201(1985).
9. J. A. Tshudy and C. von Frankenberg, *J. Polym. Sci., Phys.*, **11**, 2027(1973).
10. W. J. Ward III, in "Synthetic Membranes: Science, Engineering & Applications", P. M. Bungay, H. K. Lonsdale and M. N. de Pinho, Ed., D. Reidel Pub. Co., Dordrecht, 1986.
11. J. M. S. Henis and M. K. Tripodi, U. S. Pat 4230 463 (1980), and *Science*, **220**, 11(1983).
12. I. Cabasso and K. Lundy, U. S. Pat, 4 602 922(1986).
13. T. Masuda, E. Isobe, T. Higashimura, and K. Takada, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 7473(1983).
14. V. M. Shah, B. J. Hardy, and S. A. Stern, *J. Polym. Sci., B*, **24**, 2033(1986).
15. K. C. O'Brien, W. J. Koros, and G. R. Husk, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 211(1987).
16. T. H. Kim, W. J. Koros, G. R. Husk and K. C. O'Brien, *J. Memb. Sci.* Submitted
17. W. J. Ward III, U. S. Pat. 4 279 855(1981).
18. G. Morel and D. R. Paul, *J. Memb. Sci.*, **10**, 273(1982).
19. J. S. Chiou and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 2935(1987).
20. 김건석, 김성철, 한국고분자학회 연구논문초록, 1987년 10월20일.
21. T. Kajiyama, S. Washizu, A. Kumano, I. Terada, M. Takayanagi, and S. Shinkai, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 327(1985).
22. T. Kajiyama, S. Washizu, and M. Takayanagi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 3955(1984).
23. 梶山千里, 化學技術誌(MOL).
24. E. Tsuchida, H. Nishide, M. Ohyanagi, and H. kawakami, *Macromolecules*, **20**, 1907(1987).
25. R. W. Baker and I. C. Roman, U. S. Pat., 4 542 010 (1985).
26. H. Nishide, 高分子, **36**, 594(1987).
27. J. H. Meldon and Y. S. Kang, *AIChE Symp. Ser.* **227**, **79**, 36(1983).
28. J. H. Meldon, Y. S. Kang, and N. H. Sung, *I & E C Fund*, **24**, 61(1985).