

고분자분리막의 실리콘에 의한 산소투과향상에 관한 연구

변 홍 식

계명대학교 공과대학 화학공학과
(1999년 4월 29일 접수, 1999년 7월 13일 채택)

A Study on the Enhancement of Oxygen Permeability by Silicone in Polymeric Membranes

Hong Sik Byun

Department of Industrial Chemistry College of Engineering, Keimyung University
(Received April 29 1999, Accepted July 13, 1999)

요 약 : 높은 산소투과도의 특성을 갖고있는 실리콘을 이용하여 가스분리용 고분자분리막의 산소투과도를 향상시키고자 하였다. 사용된 고분자는 poly(4-methyl 1-pentene)(PMP)와 poly(methyl methacrylate)(PMMA)이며 PMP의 경우 공중합물을 합성하였으며, PMMA의 경우 interpenetrating polymer network(IPN)의 제법을 이용하여 분리막을 제조하였다. 공중합물을 합성하기 위하여 2가지 방법(함침방법과 용매증발방법)을 사용하였으며 이러한 제조방법은 산소투과도에 큰 영향을 보여주었다. 또한 각각의 단점을 보완할 수 있는 IPN의 제법은 산소투과도의 향상을 가져왔으나 약간의 분리계수의 감소를 유발하였다. 특히 산소투과도의 경우 10 wt%의 PMMA가 최적의 IPN임을 알 수 있었다.

Abstract : Silicone was used in this study to enhance the oxygene permeability of gas separation membranes. PMP and PMMA were used to prepare the copolymers and IPN membranes, respectively. In the case of copolymers, there were two methods(swelling and solvent evaporation) in this study and it was revealed that this preparation method affected the oxygene permeability. It was also shown that the IPN method brought the enhancement of oxygen permeability and slight decrease of separation factor. Regarding oxygen permeability 10 wt% of PMMA was the best composition of IPN membrane.

1. 서 론

인간생활, 또는 산업사회에서 산소의 필요성은 아무리 강조하여도 지나치지 않는다. 특히 호흡을 위한 산소의 필요성은 논의하지 않더라도, 산업체에서의 여러 공정에는 산소가 필수적일 뿐 아니라 일반적으로 공급되는 공기중의 산소보다 과잉의 산소를 요구하고 있다. 20세기 초 철강산업에서 산소가 부화된 공기를 사용하여 고온의 연소를 성공한 이후, 여러 부문에서 과잉의 산소를 공급하기 위한 방법이 연구되어 왔다 [1, 2].

일반적으로 산소를 분리하는 방법에는 크게 3가지가 있다. 가장 오래된 기술로써 기체를 압축, 냉각, 액화시킨 후 boiling point 차이를 이용한 증류법으로 분리하는 저온분리법(cryogenic separation)과 분리하고자 하는 기체를 흡착제에 흡착시키고 흡착되지 않은 잔류 기체는 다른 용기에 이송한 후 흡착된 기체를 온도차 압력차를 이용하여 탈착시키면서 분리하는 흡착법(adsorption)이 있다. 흡착법은 탈착시 온도를 이용하면 thermal swing adsorption(TSA), 압력을 이용하면 pressure swing adsorption(PSA)로 나뉘어진다[3]. 마지막으로 특수하게 제작된 막의 한쪽 면으

로 기체가 접촉되어 막 반대면의 압력이 저압 상태로 될 때 혼합기체 중의 특정 기체가 막을 투과하는 현상을 이용하여 분리하는 막분리법(membrane separation)이 있다. 현재 흡착법과 저온분리법은 각각 순도 90%, 99%, 또는 그 이상의 순수한 산소를 제조하기 때문에 화학산업, 그리고 의료산업 등에서 필요로 하는 약 20~40% 과잉산소의 요구에 사용되기에는 경제적인 손실이 너무 크다. 이에 비하여 막분리법은 심냉법에서와 같이 상변환 공정이 필요없이 에너지가 적게 들고 또한 PSA법에서와 같은 단속된 cycle이 필요없이 연속적으로 분리가 가능하며 시스템이 간단하여 단순 소형화가 가능하다는 장점이 있다[4].

막분리법은 1831년 J. K. Mitchell[5]이 기체의 종류에 따라 막을 투과하는 속도가 차이가 난다는 사실을 발견한 것을 처음으로, 1970년 Du Pont에서 폴리에스터 증공사막(Permasep)을 개발하여 혼합기체로부터 수소와 헬륨을 분리함으로써 본격적인 실용화가 되었다. 1980년대 Oil Shock를 계기로 석유수입국인 일본에서는 연소시의 에너지 절감을 목적으로 산소부화막을 개발, 시도하게 되었다. 같은 해 '산소부화막 연소기술 연구조합'이 결성되어 7개사가 참여하면서 5개년 계획으로 30억엔이 투입되어 고효율 연소시스템을 위한 산소 부화막 공업화 연구가 시작되었다. 1985년에는 Dow에서 polyolefine계 증공사막으로 된 Generon을 개발하여 질소부화(98~99%), 산소부화(35%) 공기를 제조하였다. 위와 같이 막에 의한 기체 분리 연구는 100년 이상의 역사를 가지고 있다. 그러나 실용화 된 것은 불과 10여 년 전이며 현재 PSA법의 기술개발 속도는 점점 둔화되어 지고 있으며 막분리법은 분리막의 고성능화 및 저가의 장치 개발로 그 요구도가 점차 증대되고 있는 추세이다[6]. 국내외에서 활발히 연구가 진행되고 있는 기체분리막은 산소부화막, 질소부화막, CO₂ 분리막, 수소부화막 등이 있으며, 이 중 산소부화막은 분리막의 분야 중 가장 개발이 많이 되어 있으며, 연구가 집중되고 있는 분야 중의 하나이다. 현재 산소부화막은 Boiler나 엔진 등의 효율 증대와 에너지 소비의 감소, 철강 제조(鐵鋼製造), 동제련(銅製鍊)이나 Ceramic 고온소성로(高溫塑性爐)의 연소용 산소로써, 의료계에서 호흡용(Respiratory Uses)으로 그 활용범위가 매우 광범위하다. 그 외에도 피로회복용이나 Bio용으로 발효시에 사용되는 경우도 있다. 이와 같이 산소부화막은 분리막 범주에서 그 요구도와 상업성이 크다고 할 수 있다[7-11].

본 연구에서는 산소부화공기를 위한 산소부화막 소재로 PMP와 PMMA를 선택하였으며 낮은 산소투과

도를 보완하기 위하여 silicone을 이용하여 분리막을 제조하였다. PMP의 경우에는 silicone과의 공중합물을 형성하였으며, PMMA의 경우 IPN제법을[12] 활용하여 분리막을 제조하였다. 이와 같이 분리막의 제조방법을 달리할 때 나타나는 각각의 장점과 단점을 비교 분석하여 성능향상에 관한 자료를 제시하고자 하였다.

2. 실험

2.1. Silicone-PMMA IPN's 분리막

2.1.1. 실험재료

IPN's의 주된 구조를 구성하는 silicone rubber (polydimethylsiloxane)는 공업용으로 이용되고 있는 막의 두께가 0.75 mm~1 mm인 것을 사용하였으며, methyl methacrylate(MMA, 99%)는 Aldrich Chemical Company의 제품을 공급받아 정제 없이 실험에 사용하였다. 또한 benzoyl peroxide(BP)는 Fluka Chemie에서 공급받은 것으로 중합개시제로 이용하였다.

2.1.2. IPN's의 제조 방법

먼저 MMA 모노머의 질량에 따라 BP가 0.5wt% 녹인 용액을 삼각 플라스크에 가하여 적정량을 제조하였다. 제조된 용액[고분자 II (PMMA)]에 고분자 I (silicone rubber)을 함침하여 팽윤시켰다. 이때 팽윤 시간(swelling time)은 IPN's의 구조와 물성에 중요한 역할을 담당하므로 시간을 조절하여, 그에 따른 변화를 관찰하였다. 이렇게 팽윤된 sample을 80℃에서 24시간 중합한 후, 100℃에서 1시간 중합시키면 최종적인 silicone-PMMA의 IPN's이 생성하게 된다. 여기서 합성된 IPN's는 고분자 I (silicone)이 가교결합되어 있고 고분자 II (PMMA)는 가교결합이 없으므로 semi-IPN's에 해당되며, 이 IPN's의 구조와 물성은 두 고분자의 비율에 많은 영향이 있으므로 PMMA의 팽윤을 팽윤시간 변화에 따라서 각각 10, 20, 30, 40 wt%로 조절하였다.

2.2. PMP-silicone 분리막

2.2.1. 실험재료

분리막의 주된 구조를 구성하는 PMP는 Aldrich Chemical Company의 제품(medium M.W.)을 그대로 사용하였다. Silicone은 Aldrich Chemical Company로부터 구입하여 정제없이 그대로 사용하였다. 앞의 두 물질을 용해시키기 위한 용매로써는 99% 순도로 된 Janssen Chemical의 cyclohexene을 정제없이 사용하였다.

2.2.2. 분리막 제조

분리막의 제조는 2가지 방법으로 시도하였다. 첫 번째 방법은 먼저 PMP 막을 제조한 후 silicone 용액에 함침시켜 최종분리막을 제조하였으며(S2), 두 번째 방법은 PMP와 silicone의 혼합용액을 casting하여 용매증발에 의하여 최종 분리막(S3)을 제조하였다. 다음은 각각의 방법에 관한 설명이다.

첫 번째 방법은 먼저 PMP와 cyclo-hexene을 삼각 플라스크에 넣은 후 교반기에 넣어 녹인다. PMP가 완전히 녹으면 petridish에 용액을 30 ml 넣은 후 24 hr동안 수평상태로 방치한다. cyclo-hexene이 증발하여 형성된 막을 silicone 용액에 48시간 함침시켜 최종 분리막을 제조하며, 이때 분리막의 무게를 측정하여 silicone의 양을 결정한다. 두 번째 방법은 PMP와 cyclo-hexene 및 silicone을 함께 삼각플라스크에 넣어 24시간 교반한다. 용액이 형성되면 준비된 유리관에 casting 한 후 cyclo-hexene이 증발하면 최종 분리막이 생성된다.

2.3. FT-IR(Infrared) & FT-NMR(Nuclear Magnetic Resonance) Spectrometer

PMP-silicone 분리막에서 silicone의 존재를 확인하기 위하여 KBr disc를 제조하여 IR을 측정하였으며, IPN's 분리막의 경우 PMMA의 존재여부를 확인하기 위해서 FT-IR(ATI Mattson, Research Series 1TM), FT-NMR(JEOL, JNM-EX90A)을 측정하였다. FT-IR은 ATR(Attenuated Total Reflectance) 측정 방법으로 400~4000 cm⁻¹ 범위의 wave-number에서 spectrum을 관찰하였으며, NMR은 ¹H-NMR (¹H-NMR/non-decoupling)과 ¹³C-NMR(¹³C-NMR/ ¹H-complete-decoupling)을 측정하였다. NMR 측정시 용매(solvent)는 CDCl₃을 사용하였다.

2.4. 분리막의 투과특성 조사

제작된 분리막은 산소투과도와 질소투과도를 측정하여 투과특성을 조사하였으며, 측정 시스템은 자체적으로 제작하여 실험을 하였다. 시스템의 구성과 간단한 도하는 Fig. 1과 같다. 투과도는 정압법을 사용하여 측정하였다. 정압법은 우선 일정하게 가압된 가스(산소, 또는 질소)를 분리막셀에 있는 분리막의 표면에 흘려보내면 분리막의 반대편에서 투과된 가스의 양을 가스유량계로써 측정한다. 이때 측정은 평균값이 얻어질 때까지 여러번(약 5번)시행한다. 시편의 두께는 두께측정기와 SEM의 자료를 평균하였으며, 분리막은 24시간 진공오븐에서 건조된 후 측정되었다.

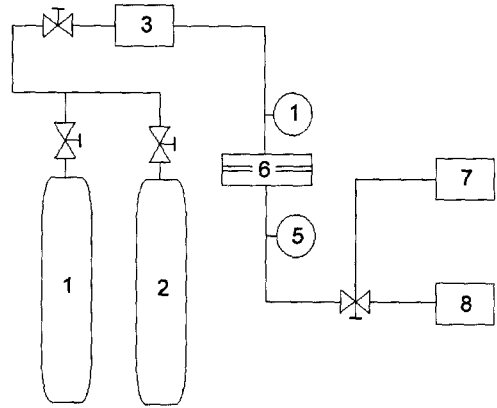


Fig. 1. Schematic diagram of volumetric tube system; (1), (2) Gas bomb; (3) Flow meter; (4), (5) Pressure gauge; (6) Cell; (7) Vacuum pump; (8) Soap flow meter.

투과도와 선택도의 계산식은 다음과 같다.

$$P = \frac{Q \cdot l}{(P_1 - P_2) \cdot A \cdot t} \tag{1}$$

P=투과도(cm³ (STP)cm/cm² · sec · cmHg), Q=투과량(cm³ (STP)), P₁=Feed부분에서의 압력(cmHg), P₂=Permeate 부분에서의 압력(cmHg), l=분리막의 두께(cm), A=분리막의 투과면적(cm), t=시간(sec)

$$\alpha = \frac{P_B}{P_A} \tag{2}$$

α=선택도(selectivity), P_A=A성분의 투과도, P_B=B성분의 투과도

3. 결과 및 고찰

3.1. FT-IR & FT-NMR(¹H-, ¹³C-NMR)

3.1.1. Silicone-PMMA IPN's 분리막

Benzoyl peroxide가 0.5 wt% 녹아있는 MMA의 모노머에 silicone을 함침하여 팽윤시킬 때 시간을 조절하여 PMMA의 wt%가 10, 20, 30, 40인 IPN's를 제조하였다.

Fig. 2는 silicone의 FT-IR spectrum을, 그리고 Fig. 3은 IPN's(SI-1, SI-2, SI-3, SI-4)의 FT-IR spectrum를 나타내었다. IPN's의 FT-IR spectrum

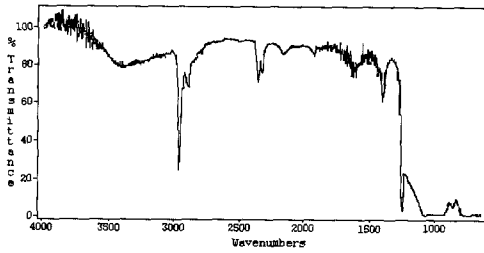


Fig. 2. FT-IR spectrum of silicone rubber.

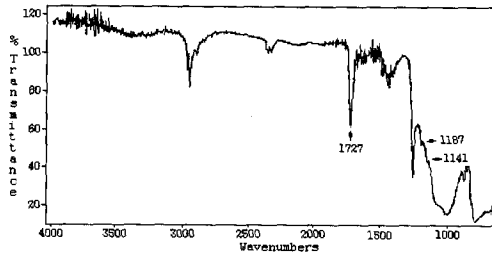


Fig. 3. FT-IR spectrum of silicone rubber/PMMA IPN's.

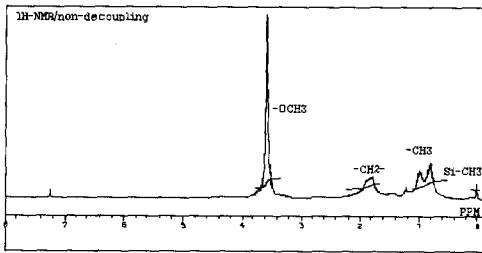


Fig. 4. 1H-NMR spectrum of silicone-PMMA IPN's.

(Fig. 3)은 silicone의 FT-IR spectrum (Fig. 2)에서 나타나지 않은 흡수 피크를 보여주고 있다. 즉, PMMA의 C=O bond의 특징적인 흡수 피크는 1727 cm⁻¹에서, C-O bond는 1187, 1141cm⁻¹에서 나타났다.

Fig. 4는 IPN's의 1H-NMR spectrum를 나타낸 것이다. PMMA의 methoxy(-OCH₃), methylene(-CH₂-), methyl(-CH₃) protons의 특징적인 피크는 3.59, 1.82, 1.01~0.84 ppm에서 각각 나타났다. 0.06 ppm에서 가늘게 단일 피크로 나타나는 것은 Si-CH₃의 피크로서 silicone의 특징적인 피크이다.

Fig. 5는 IPN's의 13C-NMR spectrum을 나타내었다. 178-176, 54, 51, 44, 18-16 ppm에서 나타나는 carbonyl(C=O), methylene(-CH₂-), methoxy(-OCH₃),

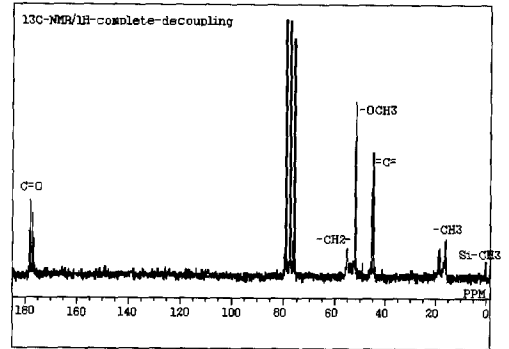


Fig. 5. 13C-NMR spectrum of silicone-PMMA IPN's.

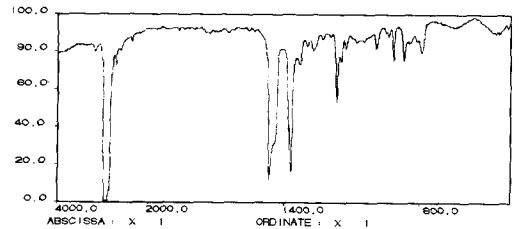


Fig. 6. IR spectrum of PMP.

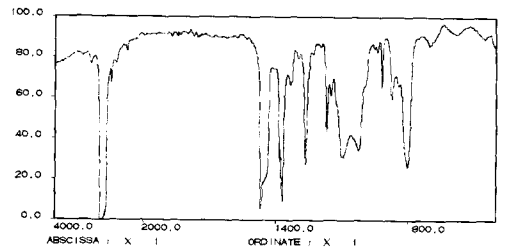


Fig. 7. IR spectrum of S2.

quaternary(>C<), methyl(-CH₃) carbons은 PMMA의 특징적인 피크이며, 1 ppm에서 나타나는 것은 silicone의 특징적인 Si-CH₃ 피크이다. 이와 같이 silicone-PMMA IPN's의 제조방법에 있어 PMMA가 성공적으로 팽윤되어 합성되어있음을 관찰할 수 있었다.

3.1.2. PMP-silicone membranes

Fig. 6은 PMP의 IR spectra이며, Fig. 7과 Fig. 8은 PMP-silicone 분리막의 IR spectra를 나타낸다. Fig. 7은 첫 번째 방법으로 제조된 분리막을, Fig. 8은

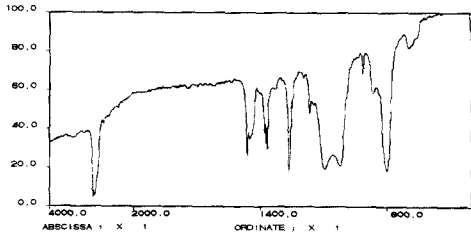


Fig. 8. IR spectrum of S3.

두 번째 방법으로 제조된 분리막의 IR spectra이다. PMP-silicone 분리막의 IR spectra는 Si-O와 Si-C bond에 의한 흡수 피크를 각각 1020, 800 cm^{-1} 에 보여준다. 따라서 PMP-silicone 분리막은 제막방법이 다르더라도 성공적으로 silicone이 결합되어 있음을 알 수 있다.

3.2. 분리막의 산소투과 특성

3.2.1. Silicone-PMMA IPN's

PMMA의 각 조성비로 합성된 IPN's의 산소와 질소의 투과도 및 선택도를 Table 1에 나타내었다. PMMA의 조성비가 10 wt%일 때 산소, 질소의 투과도는 silicone 보다 약 2배의 투과를 보여주고 있으며 조성비가 증가할수록 감소하는 경향을 보여주고 있다. 이것은 silicone-PMMA IPN's 분리막에서 PMMA의 최적조성(10 wt%)을 넘어서는 분리막은 IPN의 성질을 보여주거니보다는 PMMA가 grafting되는 blend의 성질을 나타내는 것이라고 할 수 있다. 이와는 다르게 분리계수는 다소 감소하는 경향을 보여주었다.

3.2.2. PMP-Silicone membranes

PMP-silicone 분리막의 산소와 질소투과성능은 Table 2에 있다. S2와 S3의 경우 PMP-silicone 분리막이면서 서로 다른 투과도를 나타내고 있다. 이는 분리막의 합성방법에 따라 분리막의 성능이 현저하게 차이가 있음을 알려준다. S2의 경우 PMP-silicone 분리막이면서 silicone의 효과가 잘 나타나지 않는 것은 분리막 제조방법이 코팅을 이용하였기 때문이라고 생각된다. 즉, 합침된 silicone 용액이 PMP 분리막 내부에 존재하는 것이 아니라 막 표면에 있기 때문에 투과도에 큰 영향을 주지 못하였다고 생각된다. S3의 경우 적은양의 silicone(20 wt%/PMP)이지만 투과도는 silicone와 동일한 결과를 가져왔다. 이는 PMP-silicone 분리막이 용액내에서 함께 혼합하여 제막하는 것이 더 좋은 제조법임을 알려 준다. 따라서 PMP-silicone 분리막이 silicone의 특성(높은 산소투과도)을

Table 1. Permeability and selectivity of silicone-PMMA IPN's membrane with various composition of PMMA

| Composion of PMMA(wt%) | PO_2 (Barrer) | PN_2 (Barrer) | Selectivity (PO_2/PN_2) |
|------------------------|-----------------|-----------------|-----------------------------|
| 0 | 230.62 | 109.11 | 2.11 |
| 10 | 465.48 | 281.62 | 1.65 |
| 20 | 353.35 | 178.09 | 1.98 |
| 30 | 247.23 | 124.38 | 1.99 |
| 40 | 229.81 | 114.47 | 2.01 |

$$1 \text{ Barrer} = 10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$$

Table 2. Permeability and selectivity of PMP-silicone membranes

| Sample code | Silicone content (wt%) | PO_2 (Barrer) | PN_2 (Barrer) | Selectivity (PO_2/PN_2) |
|-------------|------------------------|-----------------|-----------------|-----------------------------|
| S2 | 18 | 204.28 | 91.20 | 2.24 |
| S3 | 20 | 465.13 | 252.79 | 1.84 |

갖기 위해서는 용액내에서 PMP와 silicone를 혼합하여 제막하는 방법이 최적임을 알 수 있었다. 그러나 두가지 방법 모두 PMP 분리막의 투과도(약 32.3 barrer)에 비하여 약 7배 이상의 투과도 향상을 가져왔다.

5. 결 론

본 연구에서는 고분자 공중합물을 이용하여 산소부 화공기를 얻기 위한 기체투과분리막을 제조방법을 달리하여 제조하였으며, 이때 산소투과도를 향상시키기 위하여 silicone을 활용하였다. 그 결과 IPN's의 제법으로 Silicone-PMMA분리막이 제조되었으며 FTIR과 NMR로써 silicone-PMMA의 분리막이 확인되었다. 투과성능에서는 PMMA의 조성이 10 wt%일 때 산소투과에 최적의 IPN임을 알 수 있었다. PMP-silicone의 경우에는 두 가지 방법을 이용하여 분리막을 제조하였으며, IR 측정 결과 최종 분리막에 silicone이 성공적으로 결합되어 있음을 알 수 있었다. 그러나 제조방법(코팅방법과 blending방법)에 따라 산소투과특성은 현저한 차이를 보여 주었다. 특히 PMP와 silicone

의 혼합용액으로 casting하여 제조한 분리막의 경우 (용매증발법) 적은 양의 silicone으로써 투과특성은 silicone과 같은 효과를 낼 수 있었다. 그러나 분리계수의 경우 PMMA와 PMP의 높은 분리계수는 잘 나타나지 않았다.

감 사

본 연구는 계명대학교 비사연구기금에 의하여 연구되었기에 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. G. Veranneman, "The Use of Industrial Gases in Foundaries", *Linde Reports Sci. Tech.*, **31**, 32 (1980).
2. W. H. Isalski(Ed.), "Separation of Gases", Oxford Sci. Publication (1989).
3. G. E. Keller, "Industrial Gas Separation", American Chemical Soc. Symposium Series, **223**, 145 (1983).
4. 木村尚史, "膜分離技術 マニュアル", 6章, (株) アイピーシー (1980).
5. J. K. Mitchell, *J. Med. Sci.*, **13**, 36 (1831).
6. Takeo Kondo, "New Development in Gas Separation Technology", Toray Research Center, Inc., 5 (1992).
7. J. P. Gumz, *Linde Reports Sci. Tech.* **36**, 22 (1983).
8. T. Nakagawa, *Membrane J. (Korea)*, **4**(1), 9 (1994).
9. G. R. Rigby, "Membrane Gas Separation and Generation Systems for the Process, Horticultural and Agricultural Industries," Pro. 18th Australian. Chem. Eng. Conf., Chemeca '90, Auckland, 746, Aug. (1990).
10. T. Hagawa, *Yakuri Chiryou(Med. Treatment)*, **10**(2), 599(1982).
11. Takeo Kondo, "New Development in Gas Separation Technology", Toray Research Center, Inc., 141 (1992).
12. H. S. Byun, R. P. Burford and Y. W. Mai, *Materials Forum*, **13**, 26 (1989).