

지지체 투과저항과 코팅층의 두께가 PDMS 복합막의 에틸렌/질소의 투과성능에 미치는 영향

최 승 학 · 김 정 훈[†] · 박 인 준 · 이 수 복 · 강 득 주*

한국화학연구원 화학기술연구부, *(주) 제이오
(2003년 2월 5일 접수, 2003년 3월 16일 채택)

Effect of Support Resistance & Coating Thickness on Ethylene/Nitrogen Separation of PDMS Composite Membranes

Seung-Hak Choi, Jeong-Hoon Kim[†], In-Jun Park, Soo-Bok Lee, and Deuk-Ju Kang*

Advanced Chemical Technology Division, Korea Research Institute of Chemical Technology *JEIO Co. Ltd
(Received February 5, 2003, Accepted March 16, 2003)

요 약: PDMS (polydimethylsiloxane) 복합막을 통한 기체분리 공정에서 다공성 지지체의 투과저항과 PDMS 코팅두께가 에틸렌/질소의 분리성능(투과도, 선택도)에 미치는 영향에 관하여 조사하였다. 이를 위해 Pinnau 등이 제시한 복합막 투과저항 모델이론식[1]이 사용되었다. 지지체의 투과도 또는 투과저항은 PES (polyethersulfone)/NMP (N-methyl-2-pyrrolidone) 고분자 용액의 농도를 변화시키면서 조절하였다. 복합막은 PES 지지체 위에 n-hexane에 녹인 2액형 PDMS 용액을 spin coater를 사용해 코팅하여 제조하였다. 선택층의 코팅 두께는 spin coater의 회전속도를 통해 조절하였다. 투과기체 분리특성은 단일기체 투과도 측정 장치를 통해 조사하였으며, 지지체 및 복합막의 단면구조 및 코팅두께는 SEM (scanning electron microscope)을 통하여 확인하였다. 얻어진 실험결과는 복합막의 투과저항모델의 이론식과 매우 잘 일치함을 확인 할 수 있었다. 에틸렌/질소의 분리에 있어 PDMS 막 고유의 선택도를 얻기 위해서는 지지체의 투과저항과 코팅층의 최적화가 중요함을 확인하였다.

Abstract: The effect of porous support layer resistance and PDMS (polydimethylsiloxane) coating thickness on ethylene/nitrogen separation of composite membranes was studied with the model of Pinnau and Wijmans[1]. To control the support resistance (or permeance), PES porous membranes were prepared by phase inversion process with various PES/NMP dope concentrations. The thickness of selective PDMS top layer was controlled by using a spin coater. Its cross-section and coating thickness were observed by scanning electron microscope (SEM). Pure gas permeation test was done with ethylene and nitrogen, respectively. The experimental result for olefin/nitrogen separation process matched well with theoretical result from the model used. The result shows that optimization between PDMS coating thickness and support resistance is important to get PDMS composite membranes with best performance.

Keywords: polydimethylsiloxane, composite Membrane, resistance model, membrane thickness, ethylene

1. 서 론

전 세계적으로 연간 생산량이 1억 톤이 넘는 폴리올레핀 산업의 배가스 내의 에틸렌은 현재 소각법에 의해 처리되는데 이러한 올레핀을 회수하는 공정은 에너지절감 및 경제성의 측면에서 매우 중요하다. 여기에 적용할 수 있는 분리기술은 심냉법, 흡착법, 막분리법

을 들 수 있는데, 막분리법은 타 분리공정보다 에너지 소모가 적고 장치가 간단하며 다른 분리 공정과 함께 쉽게 이용할 수 있다. 또한 상온에서도 조작이 가능하다는 점과 scale up의 용이성 또한 장점으로 가지고 있다. 특히 폴리올레핀의 경우 규모가 가장 크며, 생산과정에서 2~50%에 이르는 에틸렌 배가스의 농도나, 기존플랜트에 추가되는 장치의 규모와 투자비용, 폭발에 대한 안정성 등을 고려하면 막분리기술이 가장 적합하다. 미국의 MTR사의 경우 폴리올레핀 배가스용 막분

[†]주저자(e-mail : jhoonkim @kriect.re.kr)

리공정을 최초로 상업화하여 이러한 막분리기술의 경제성을 입증하였다. 이에 따라 전 세계에서 시장을 확대하고 있으며 전 세계에서 5대 폴리올레핀 생산국인 한국의 경우도 아주 큰 시장을 가지고 있으므로, 삼성중합화학에 MTR공정이 도입 되었으며, 다른 회사들도 도입을 검토하고 있는 중이다.

기체 분리막은 막과 기체 사이의 물리적, 화학적 차이에 의해 혼합 기체 중에 존재하는 하나의 기체를 다른 기체 보다 더 빨리 투과시켜 혼합 기체를 분리시키는 하나의 장벽으로 정의될 수 있다. 막을 이용한 기체분리의 경우 높은 투과도와 높은 선택도를 얻는 것은 매우 중요하면서도 어려운 일이다. 대부분의 고분자 막에서 선택도와 투과도는 서로 반비례하는 경향을 보인다. 즉 투과도가 높아지면 선택도가 낮아지고 선택도가 높아지면 투과도가 낮아지는 결과를 보인다. 이에 따라 많은 연구자들은 투과선택도의 감소 없이 기체 투과도를 높일 수 있는 비대칭막(asymmetric membrane)이나 복합막(composite membrane) 등을 개발하기 위하여 노력해 왔다. 대부분의 비대칭막은 상전방법(phase inversion methods)을 이용하여 제조해 왔으며[2-4], 복합막은 계면중합, 분무도포(spray coating), 침액도포(dip coating), 스핀도포(spin coating) 등의 다양한 방법으로 제조해 왔다[5-6]. 최근에는 플라즈마 중합(plasma polymerization)을 이용한 복합막의 제조에 대한 연구가 관심을 받아왔다[7-10].

복합막은 얇은 선택층과 기계적 강도를 높이기 위한 미세다공성의 지지체로 이루어진 형태로 제조가 되어진다. 투과도와 선택도는 막 재질과 막의 두께에 의해 좌우되며 두 가지의 성질을 함께 높이기 위해서 상부의 선택층은 결점(defect)없는 박막을 이루어야 한다. 그리고 지지체는 기계적 강도와 기체투과에 저항으로 작용해서는 안 될 정도의 높은 기공율(porosity)을 가지고 있어야 한다. 이러한 복합막에는 폴리디메틸실록산이 기공도가 거의 없는 치밀한 비대칭구조의 폴리실폰이나, 폴리이미드 등의 고분자 표면에 코팅된 전통적인 수소 또는 산소분리용 복합막과 폴리디메틸실록산이나 폴리아세틸렌계 고분자가 다공성 지지체에 코팅되어 기체내의 휘발성 유기용매를 분리하는 복합막의 형태로 나누어질 수 있다[11-13]. 후자의 경우에 복합막의 투과선택도는 선택 분리층의 두께 및 지지체의 투과저항에 따라 큰 영향을 주는 것으로 알려진바 있으며 Pinnau 등이 출원한 특허에서 이러한 결과를 모

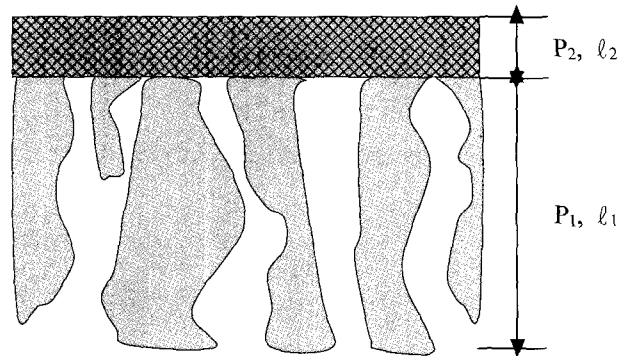


Fig. 1. Schematic cross-section of composite membranes with porous support layer and thin selective layer.

델을 세워 설명하고 있다[13-14]. 그러나 이 자료에는 테트라클로로에틸렌 등의 소수의 휘발성 유기용매를 대상으로 단편적인 결과만 발표하였을 뿐이며 상대적으로 응축도가 낮은 에틸렌을 질소로부터 분리하는 경우에도 휘발성 유기용매 분리와 동일하게 이러한 모델이 동일하게 적용되는 지에 대해 설명이 없었다.

본 연구에서는, 폴리이서설폰 다공성 지지체의 투과저항과 폴리디메틸실록산 코팅층의 두께가 복합막의 에틸렌/질소의 기체분리특성에 미치는 영향을 고찰하고자 한다. 이러한 연구를 통해 폴리에틸렌의 배가스에서 에틸렌을 효율적으로 회수할 수 있는, 최적의 지지체의 코팅조건을 확보함으로써 투과특성이 최적화된 폴리디메틸실록산 복합막의 제조조건을 확보할 수 있을 것으로 기대한다.

2. 이론

Pinnau 등에 따르면, Fig. 1과 같은 구조를 갖는 복합막을 생각해 볼 때 지지체의 투과저항과 선택층의 코팅 두께가 복합막의 분리 성능에 미치는 영향은 제안된 식 (1)과 같은 관계로 표현되어진다[1,13-14]. 그리고 지지체의 저항에 관한 지지체의 즉 Fig. 1과 같은 복합막을 통한 기체 A의 투과속도, $J(A)$,를 식 (1)과 같이 표현하는 투과저항 모델식이 도출된다.

$$J(A) = \Delta p \left(\frac{l_1}{P_{1(A)}} + \frac{l_2}{P_{2(A)}} \right)^{-1} \quad (1)$$

여기서 l_1 과 $P_{1(A)}$ 는 다공성 지지체의 두께와 투과기체 A가 지지체를 통과하는 투과도를 나타내며, l_2 와

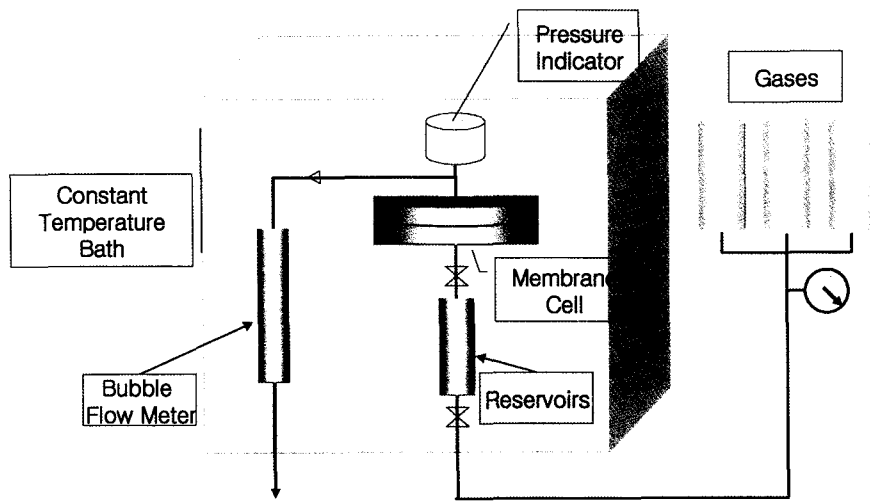


Fig. 2. Schematic diagram of gas permeation apparatus.

$P_{2(A)}$ 는 비다공성 코팅층의 코팅두께와 코팅층에서의 투과도를 각각 나타낸다. 그리고 기체 A와 B에 대한 막의 선택도는 식 (2)과 같이 표현하였다.

$$\alpha_{A/B} = \frac{J_{(A)}}{J_{(B)}} \quad (2)$$

식 (1)과 (2)로부터 지지체의 투과도와 선택층의 두께의 선택도와와의 관계를 수식을 도출하면 식 (3)과 같다.

$$\alpha_{A/B} = \frac{l_1/P_{1(B)} + l_2/P_{2(B)}}{l_1/P_{1(A)} + l_2/P_{2(A)}} \quad (3)$$

식 (3)에서 비대칭의 다공성지지체의 투과도는 투과 실험을 통해 쉽게 계산될 수 있으나, 선택층만의 두께에 따른 기체투과도는 막 자체의 낮은 기계적 강도 및 결함으로 인한 투과실험의 어려움 등의 이유로 인하여 쉽게 측정할 수 없다. 따라서 이러한 문제점 때문에 막을 비교적 두껍게 제조하고 제조된 비다공성의 폴리디메틸실록산 막의 두께에 투과도는 반비례한다는 가정을 함으로써 선택층의 두께에 따른 기체투과도를 예측하였다.

3. 실험

3.1. 실험재료

지지체로 사용된 폴리에서설펜(Polyethersulfone, 주우화학-4100 P, 이하 PES로 칭함)은 사용하기 전에 160°C

에서 3시간 이상 충분히 건조하여 수분을 충분히 제거시킨 후 사용하였다. 사용된 용매는 NMP (1-Methyl-2-Pyrrolidinone, 덕산화학, 99.5%)로 공급받아 전처리 과정 없이 사용하였다. 또한 코팅 물질로 사용된 폴리디메틸실록산(Polydimethylsiloxane, 이하 PDMS로 칭함)은 Dow Corning사의 Sylgard-184로 이액형으로 구성되어있으며 주재와 경화제의 비를 9:1로 혼합하고 이를 n-Hexane에 10 wt%로 용해시켜 용액을 제조하여 코팅에 사용하였다. 투과기체는 모두 순도 99% 이상으로 사용하였다.

3.2. 복합막의 제조

복합막은 PES 지지체위에 PDMS를 코팅한 형태의 복합막으로 제조되었다. 지지체로 사용된 비대칭의 PES 지지체는 외부 응고제로 물을 사용하여 상전이방법으로 제조 되었으며 PES 고분자 용액의 농도를 통하여 투과도를 제어하였다. PDMS의 코팅두께는 지지체를 spin coater에 고정 한 후, 코팅용액의 농도와 spin coater의 회전수(RPM)를 통하여 조절하였다. 제조되어진 복합막의 구조는 SEM (Scanning Electron Microscope, JEOL JSM-840A)을 통하여 확인하였다.

3.3. 기체투과실험

지지체의 농도에 따른 투과도는 Fig. 2의 장치를 통해 확인하였다. 복합막의 에틸렌/질소 투과특성은 상온에서 수행하였으며 압력은 5 kg/cm²에서 수행하였다. 실험에는 에틸렌(C₂H₄)과 질소(N₂)가스를 사용하였

Table 1. Permeation Properties of Nitrogen/Ethylene Through PES Support Layers

	Polymer(PES) Concentration(wt%)		
	15	20	25
N ₂ Permeance (GPU)	38,720	13,650	3,250
C ₂ H ₄ Permeance (GPU)	44,667	16,382	3,640

다. 선택도는 각각의 순수한 기체들을 이용한 투과도를 측정하고 그들 각각의 비로 나타내었다.

4. 결과 및 토론

4.1. 지지체와 코팅층의 투과특성

PES 고분자 제막용액의 농도에 따른 다공성 지지체의 기체투과도를 조사한 결과를 Table 1에 정리하였다. 제막용액 내의 PES 농도가 증가함에 따라 다공성의 지지체를 통한 기체투과도(N₂, C₂H₄)는 감소하였다. 즉 고분자의 농도가 높아질수록 지지체의 상층부가 치밀하여 지지체의 투과저항이 증가함을 알 수 있었다. 흥미로운 점은 질소보다 에틸렌의 경우가 높은 투과도를 보였다는 점이다. 이 현상은 점성흐름(viscous flow)이나 누센확산(Knudsen diffusion)흐름 등으로 설명할 수 있다. 기체분리의 지지체로 사용되는 한외여과막의 경우 상전이 공정을 통하여 제조되어진다. 비대칭 지지체는 상부는 좁은 기공(narrow porer)이 형성되며 이 구간에서는 누센확산의 영향을 지배적으로 받게 된다. 그리고 하부는 비교적 큰 기공(wide pore)으로 구성된 구조를 갖고 이 부분을 통한 흐름은 점성흐름의 영향을 지배적으로 받게 된다. 특히 낮은 압력의 영역에서 기체의 투과거동은 누센확산에 의해 지배적으로 결정되어진다. 비슷한 분자량을 갖는 질소와 에틸렌은 조업 조건(25°C, 5 kg/cm²)에서의 기상의 점도가 질소(0.018 cP)가 에틸렌(0.010 cP) 보다 약간 높다. 이 경우 플럭스는 점도에 반비례하므로 점도가 낮은 에틸렌이 약간 더 높은 투과도를 나타내는 결과를 보였다고 생각한다.

코팅물질로 사용된 PDMS 비다공성막의 온도와 압력에 따른 에틸렌과 질소의 투과거동을 조사하여 Table 2에 정리하였다[15]. 보는 바와 같이 동일압력에서 -25°C(저온)의 경우 선택도가 20.3으로 25°C(고온)

Table 2. Intrinsic Permeation Properties of PDMS Dense Membranes

Gas	Temp. (°C)	Pressure (kgf/cm ²)	Permeance (GPU)	Selectivity (C ₂ H ₄ /N ₂)
N ₂ C ₂ H ₄ *	-20	1	0.8	10.9
			8.9*	
		5	0.7	20.3
			14.2*	
		10	0.6	32.6
			19.9*	
	20	0.6	60.1	
		34.9*		
	25	1	1.6	6.6
			10.7*	
5		1.5	8.5	
		12.7*		
10	1.4	9.9		
	13.8*			
20	1.4	12.1		
	16.3*			

*: ethylene

에서의 선택도 8.5보다 약 2배 이상의 높은 선택도를 보였으며, 투과도는 에틸렌기준 14.2 GPU와 12.7 GPU로 나타났다. 이 결과로부터 아주 높은 에틸렌 투과도와 에틸렌/질소 선택도를 보여줄 수 있었다. 상온에서 압력이 높아질수록 선택도와 투과도가 동시에 높아지고 있었다. 즉 에틸렌기체는 영구기체인 질소와는 달리 고무상고분자의 전형적인 응축성 기체의 용해도 지배성격을 가진 투과특성을 가짐을 알 수 있었다.

4.2. 복합막의 제조 및 구조 확인

지지체의 투과저항과 코팅층의 투과저항이 복합막의 선택도에 미치는 영향을 알아보기 위해 앞에서 제조된 PES 지지체를 spin coater에 고정시킨 후 n-hexane에 5%로 녹인 PDMS용액을 도포시킨 후에 spin coater의 회전속도(RPM)의 변화에 따른 복합막을 제조하였다. 그 결과 제조되어진 복합막의 구조와 두께는 각각 Fig. 3과 Table 3에 정리하였다. 위에서 보는 바와 같이 각각 다른 회전수에서 코팅하여 다양한 선택층의 두께를 갖는 복합막을 성공적으로 제조되었음을 확인할 수 있었다.

4.3. 복합막의 분리특성 해석

Fig. 4는 본 연구에서 사용되어진 PDMS 막에 대해

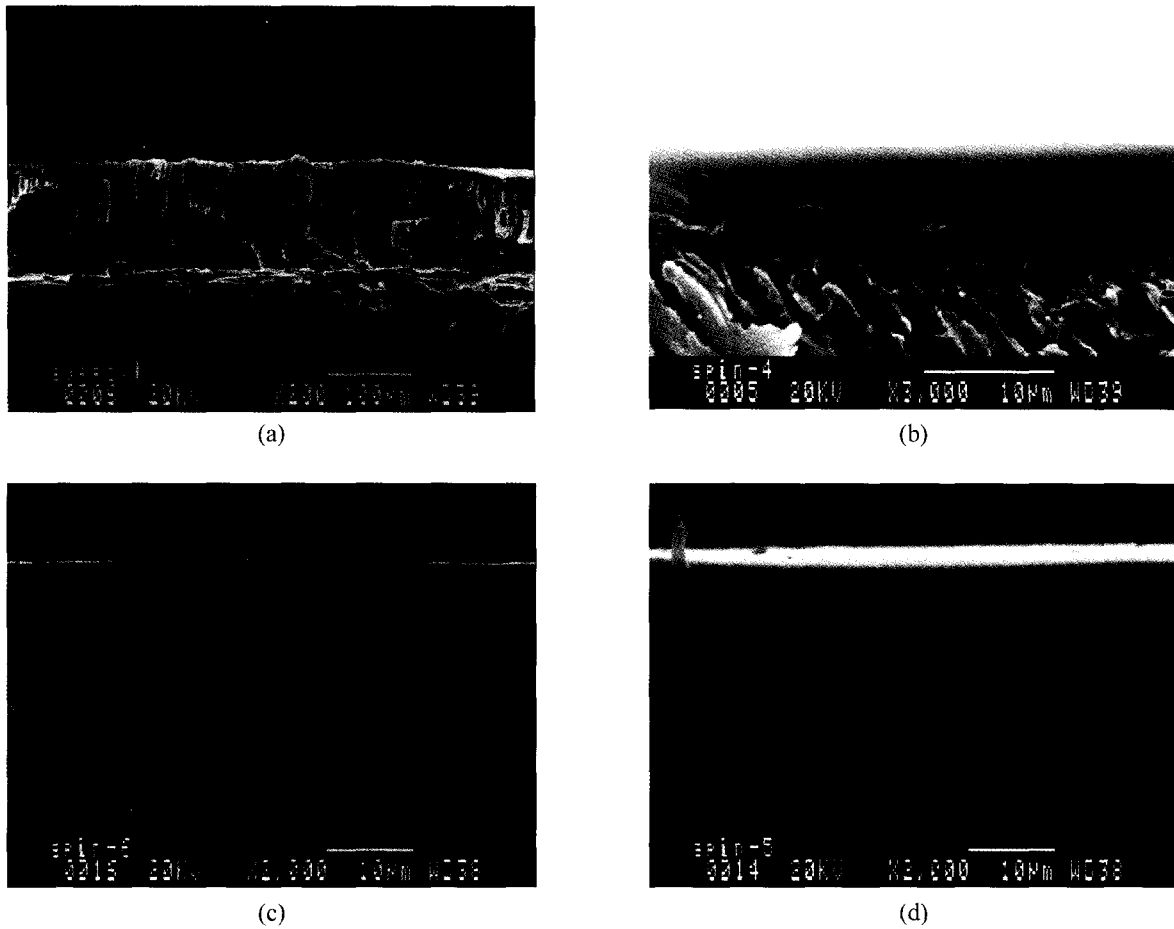


Fig. 3. SEM images of composite membranes with different PDMS thickness. (a) PES asymmetric support layer, (b) composite membrane (4 μm), (c) composite membrane (10 μm), (d) composite membrane (15 μm)

Table 3. Relation Between Thickness of PDMS Selective Layer, Gas Selectivity and rpm of Spin Coater for Different PES concentration

(a)

RPM	100	150	200	250	300	400
N ₂ Permeance (GPU)	13.76	18.35	21.80	40.20	58.23	404.00
C ₂ H ₄ Permeance (GPU)	114.22	147.50	174.40	333.66	460.00	804.70
Selectivity (α)	8.30	8.06	8.00	8.30	7.90	1.99
Coating Thickness (μm)	13	10	9	5	2	0.5

(b)

RPM	100	150	200	250	300
N ₂ Permeance (GPU)	10.12	13.4	16.83	21.83	31.04
C ₂ H ₄ Permeance (GPU)	81.97	108.00	126.23	138.62	149.00
Selectivity (α)	8.10	8.06	7.50	6.35	4.80
Coating Thickness (μm)	15	11	9	5	2

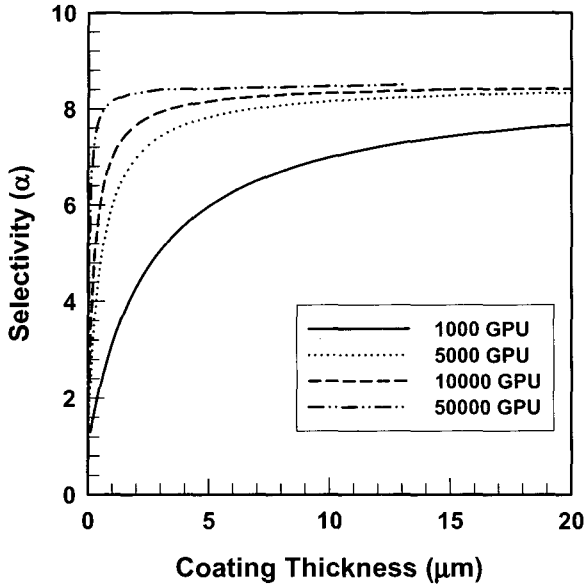
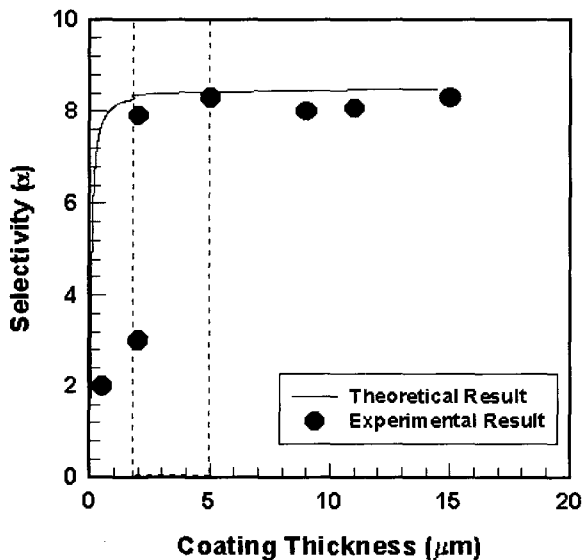


Fig. 4. Effect of support layer resistance on composite membrane performances.

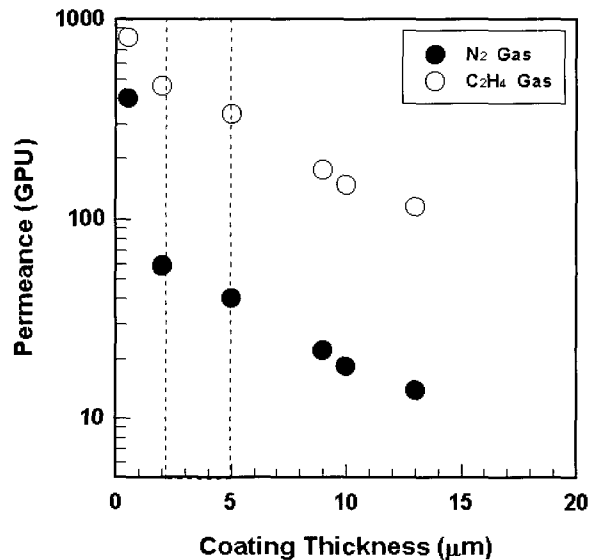
여 고정된 조업조건(25°C, 5 kg/cm²)에서의 지지체 투과도 변화에 따른 코팅층의 두께와 선택도의 관계를 Pinnau 등이 제안한 식에 의하여 이론적으로 계산한 값들을 나타낸 그림이다. 그림에서 보는 바와 같이 지지체의 투과도가 최소 1,000 GPU에서 최대 50,000 GPU 까지 다양하게 증가하는 경우 선택층에서 PDMS막 고

유의 선택도(본 연구팀의 경우 대략 8정도)를 얻기 위하여 필요한 코팅층의 두께가 감소하고 있음을 알 수 있다. 이와 같이 이론적으로 예측되어진 값을 실험적으로 확인하기 위하여 지지체로 사용된 PES 고분자 농도의 제어를 통하여 투과도가 다른 두 종류(15 wt%, 25 wt%)의 지지체를 제조하고 그 위에 PDMS 코팅한 복합막을 제조하여 확인한 결과를 Fig. 5-8에 나타내었다.

Fig. 5-(a)와 (b)는 15 wt% 용액으로 제조된 지지체 위에 PDMS를 다른 두께로 코팅한 복합막을 제조한 경우에 대한 에틸렌, 질소의 투과선택도(Fig. 5-(a))와 각각의 투과도(Fig. 5-(b))를 나타낸 그림이다. Fig. 5-(a)의 경우 Pinnau 등에 의해 제안된 저항 모델식, 식 (3)으로부터 이론적으로 계산되어진 에틸렌, 질소의 투과선택도를 실선(-)으로 나타냈으며, 실험을 통해 확인된 투과선택도를 검은 점(●)으로 나타냈다. 그림에서 보는 것처럼 2 μm 미만의 몇몇 경우를 제외한 다른 부분(2 μm 이상)에서는 이론값과 실험값이 매우 잘 일치함을 확인할 수 있다. 2 μm 미만의 경우에는 이론치보다 훨씬 더 낮은 투과선택도를 나타내는 경우가 있었으며 이는 코팅액을 평막 위에 코팅하는 과정에서 defect가 발생했기 때문으로 사료된다. 이는 Fig. 5-(b)를 통해서 확인할 수 있다. Fig. 5-(b)는 에틸렌/질소의 투과도를 나타낸 그림으로 그림에서처럼 질소(●)와



(a)



(b)

Fig. 5. (a) The theoretical and experimental selectivities, and (b) permeance of C₂H₄/N₂ through different PDMS composite membranes(support: 15 wt% PES).

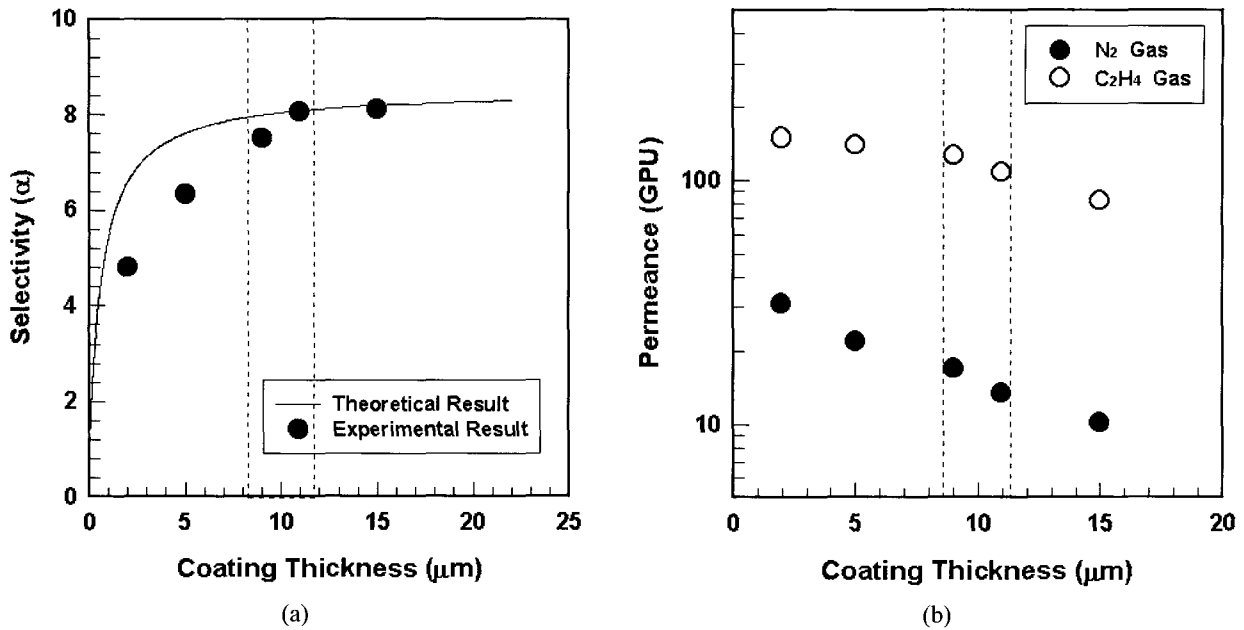


Fig. 6. (a) The theoretical and experimental selectivities, and (b) permeance of $\text{C}_2\text{H}_4/\text{N}_2$ through different PDMS composite membranes(support: 25 wt% PES).

에틸렌(○)의 투과도가 코팅두께가 감소함에 따라 선형적으로 증가하는 것을 확인할 수 있다. 그러나 2 μm 미만의 경우(0.5 μm), 질소와 에틸렌의 투과도가 급증하는 것을 알 수 있다. 따라서 투과선택도가 급격히 감소함을 확인할 수 있으며 또한 그 이유가 막에 존재하는 defect 때문이라고 유추할 수 있는 근거가 된다. Fig. (a)과 (b)를 통해 PES 15 wt% 농도의 지지체를 사용하여 복합막을 제조한 경우 투과도와 선택도, 두 가지의 측면에서 대략 2-5 μm 정도의 코팅이 적당하리라 생각된다.

Fig. 6-(a)와 (b)는 Fig. 5-(a), (b)와 같이 코팅두께에 따른 투과선택도와 투과도를 나타낸 그림이다. 단, Fig. 6의 경우 사용한 지지체는 Fig. 5와 달리 PES 25 wt% 용액으로부터 제조되었다는 점이 다르다. Fig. 6-(a)의 경우 Fig. 5-(a)에서의 경우처럼 이론값과 실험값이 매우 잘 일치함을 알 수 있다. 이 경우 PDMS고유의 선택도(대략 8정도)를 얻기 위해 필요한 코팅층의 두께가 15 wt% PES 지지체를 사용한 복합막에서의 경우보다 약 5배 정도의 코팅두께(10 μm)가 증가함을 알 수 있다. Fig. 6-(b)에서는 코팅두께가 감소함에 따라 질소(●)의 투과도는 선형적으로 증가함을 알 수 있다. 그러나 에틸렌(○)의 경우 투과도가 약 8 μm 까지는 선형적으로 증가하지만 그 미만의 부분에서는 증가폭이

감소함을 확인할 수 있다. 이는 매우 중요한 현상으로 Fig. 5-(b)에서는 관찰되지 않은 결과이기도 하다. 이는 선택층에서의 투과도가 상대적으로 적은 질소의 경우 지지체의 투과도의 증감에 따라 전체 투과플럭스가 영향을 받지 않는 반면에 에틸렌과 같이 선택층에서의 투과도가 큰 경우에는 지지체의 투과도가 감소함에 따라 전체 복합막을 통한 투과플럭스가 감소하는 결과를 나타낸다. 이는 곧 지지체 자체가 매우 큰 저항으로 작용하게 되고 전체 투과플럭스를 지지체에서 결정한다는 결정적인 증거가 된다. Fig. 6에서 이와 같은 현상이 관찰되지 않은 것은 지지체 자체의 투과도가 매우크기 때문에 복합막 제조과정에서 조절한 코팅두께(2 μm 이상)영역에서는 이와 같은 현상을 볼 수 없다. 따라서 defect없이 2 μm 미만의 다양한 두께의 복합막을 제조하여 실험한다면 나타날리라 생각한다. Fig. 5에서와 달리 PES 25 wt% 농도의 지지체를 사용하여 복합막을 제조한 경우에 대해서는 대략 8~12 μm 정도의 코팅이 투과도와 선택도를 만족시키는 최적의 조건일 것으로 생각된다. Fig. 5와 Fig. 6의 결과를 종합해 보면 같은 코팅 두께를 갖는 복합막을 제조한 경우에도 지지체의 투과저항에 따라 복합막에서의 선택도가 영향 받는다는 것을 알 수 있다. 따라서 각 지지체의 투과저항에 따른 코팅층의 두께가 고려해야한다.

위의 그림들에서 확인된 것처럼 지지체의 투과도가 높을수록 원하는 선택도를 얻기 위해 필요로 하는 코팅층의 두께는 더 얇아 질수 있다. 그러나 코팅과정에서 발생될 수 있는 defect와 같은 문제로 인하여 그 한계를 보이고 있다. 따라서 적당한 투과도와 적당한 선택도, 이 두 가지 변수를 최적화하는 복합막 제조 조건을 결정하는 일이 매우 중요하게 된다.

코팅층의 두께를 제어하는 것뿐만 아니라 지지체의 고유의 목적인 기계적 강도를 유지함과 동시에 높은 투과도를 유지하게 하는 것이 매우 중요한 일이라는 것을 위의 결과를 통하여 확인할 수 있었다.

이상의 결과를 종합해 보면 Pinnau 등에 의하여 제안되어진 저항 모델식은 에틸렌/질소의 경우에 대해서도 매우 잘 일치함을 보이고 있으며 지지체의 투과저항에 따라 코팅되어야할 선택층의 두께 또한 영향을 받는 것을 확인 할 수 있었다. 높은 선택도를 얻기 위해서는 지지체의 투과저항을 최소로 낮추어야 하고, 이는 지지체 제조 시 사용되는 고분자의 농도를 낮추어 가능하지만 이것은 복합막에서 다공성 지지체의 중요한 요구조건인 압력에 대한 내압성을 떨어트리게 되는 결과를 야기할 수 있다. 또한 내압성과 높은 투과도를 만족하는 지지체에 대하여 기체 투과도를 높이기 위하여 얇게 코팅할 경우 defect가 생길 수 있으며, 그로인해 선택도의 급감을 야기할 수 있다. 반대로 높은 선택도를 얻기 위한 두꺼운 코팅은 막의 투과도를 크게 감소시키는 결과를 초래한다. 따라서 높은 투과도, 높은 선택도의 두 가지 변수를 최적화하는데 코팅층의 두께와 지지체의 투과저항을 조절하는 것은 중요하다는 것을 알 수 있었다.

5. 결 론

본 연구에서는 PES 용액에서의 고분자 농도 변화를 통해 제어되는 다양한 투과도를 갖는 지지체 위에 PDMS 실리콘막을 코팅한 형태의 복합막을 제조하고 지지체의 투과도와 코팅층의 두께가 막의 분리 선택도에 미치는 영향을 고찰하였다. 다양한 투과도를 갖는 지지체를 사용한 결과 투과선택도는 코팅층의 코팅두께에 의해 결정되어지며 그 코팅두께는 지지체의 투과도에 의해 결정됨을 확인 할 수 있었다. 실험을 통하여 확인 한 결과는 Pinnau 등에 의하여 제시된 투과저

항 모델과 매우 잘 일치함을 확인 할 수 있었다. 이는 기체분리용 복합막의 제조에서 투과도와 선택도라는 두 가지 변수를 최적화하는데 지지체 고유의 목적인 기계적 강도를 만족시킴과 동시에 투과도를 높여 코팅층의 두께를 얇게 함으로서 투과도를 높이는 것이 중요하다는 것을 보여준다.

감 사

본 연구는 과학기술부의 21세기 프론티어 연구개발 사업인 이산화탄소 저감 및 처리 기술개발 사업단의 연구비 지원(BC1-107)으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. I. Pinnau, J. G. Wijmans, I. Blume, T. Kuroda, and K. V. Peinemann, "Gas permeation through composite membranes", *J. Membrane Sci.*, **37**, 81 (1988).
2. A. Yamasaki, R. K. Tyagi, A. E. Fouda, T. Matsuura, and K. Jonasson, "Effect of gelation conditions on gas separation performance for asymmetric polysulfone membranes", *J. Membrane Sci.*, **123**, 89 (1997).
3. A. Yamasaki, R. K. Tyagi, A. E. Fouda, T. Matsuura, and K. Jonasson, "Effect of solvent evaporation conditions on gas separation performance for asymmetric polysulfone membranes", *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 1367 (1999).
4. D. Wang, K. Li and W. K. Teo, "Highly permeable polyethersulfone hollow fiber gas separation membranes prepared using water as non-solvent additive", *J. Membrane Sci.*, **176**, 147 (2000).
5. D. Bhaumik, S. Majumdar, and K. K. Sirkar, "Pilot-plant and laboratory studies on vapor permeation removal of VOCs from waste gas using silicone-coated hollow fibers", *J. Membrane Sci.*, **167**, 107 (2000).
6. R. J. Cranford, H. Darmstadt, J. Yang, and C. Roy, "Polyetherimide-polyvinylpyrrolidone vapor permeation membranes. Physical and chemical characterization", *J. Membrane Sci.*, **155**, 231 (1999).

7. S. J. Oh, Y. Zheng, J. K. Koo, and W. P. Zurawsky, "Permeation of simple gases through plasma polymerized films from fluorine-containing monomers", *J. Appl. Polym. Sci.*, **57**, 1277 (1995).
8. S. Borisov, V. S. Khotimsky, A. I. Rebrov, S. V. Rykov, and Y. M. Pashunin, "Plasma fluorination of organosilicon polymeric films for gas separation applications", *J. Membrane Sci.*, **125**, 319 (1997).
9. H. Wang, K. Tanaka, H. Kita, and K. I. Okamoto, "Pervaporation of aromatic/ non-aromatic hydrocarbon mixtures through plasma-grafted membranes", *J. Membrane Sci.*, **154**, 221 (1999).
10. J. S. Cha, V. Malik, D. Bhaumik, R. Li, and K. K. Sirkar, "Removal of VOCs from waste gas streams by permeation in a hollow fiber permeator", *J. Membrane Sci.*, **128**, 195 (1997).
11. F. Peng, J. Liu, and J. Li, "Analysis of the gas transport performance through PDMS/PS composite membranes using the resistances-in-series model", *J. Membrane Sci.*, **222**, 225 (2003).
12. M. K. Hahm, W. I. Shon, Y. T. Lee, I. H. Kim, J. H. Kim, and S. B. Lee, "Preparation of asymmetric polyethersulfone membrane and its gas separation performance", *Membrane J.*, **10**, 130 (2000).
13. I. Blume, K. V. Peinemann, I. Pinnau, and J. G. Wijmans, *US Patent 4,990,255*, Jun 5 (1990).
14. I. Blume, K. V. Peinemann, I. Pinnau, and J. G. Wijmans, *US Patent 4,990,255*, February 5 (1991).
15. H. J. Shin, S. H. Choi, J. H. Kim, I. J. Park, S. B. Lee, J. S. No, and D. J. Kang, "Permeation behavior of Olefin/Nitrogen gases through siloxane based polymeric membranes", *Membrane J.*, **13**, 246 (2004).