

기체분리용 고분자 분리막의 최신동향

한상훈 · 박호범 · 이영무

1. 서론

최근 고분자 분리막은 전자재료, 의약제조, 음식물 포장, 보호 장비, 연료전지, 정수 및 기체, 증기 분리 등과 같은 여러 과학기술 분야에서 핵심 요소로 각광받고 있다.¹⁻⁶ 분리막은 농도, 압력, 전위차 등과 같은 추진력을 이용하여 통과하는 물질의 투과속도를 조절할 수 있는 특징을 가지고 있어 위와 같은 분야에 적용될 수 있으며, 이러한 추진력 가운데 압력차를 이용하는 분리공정으로는 주로 정밀여과(Microfiltration, MF), 한외여과(Ultrafiltration, UF), 역삼투(Reverse osmosis, RO), 투과증발(Pervaporation, PV), 기체분리(Gas separation, GS) 등이 있다.^{7,8}

막을 이용한 기체분리는 최근 가장 빠르게 발전하고 있는 분리막 산업 중의 하나로서, 시장 규모 및 응용범위가 나날이 팽창하고 있는데, 그 이유로는 에너지 사용량 및 운전비용 절감을 들 수 있다. 특히 고분자 필름을 이용한 분리막은 여러 기체 분자들의 투과속도 차에 따라 기체 혼합물로부터 특정 기체를 선택적으로 분리할 수 있는 장점을 가지고 있다. 기체분리용 고분자 분리막은 Mitchell(1830, 1833), Graham(1866) 등에 의해 고분자의 투과특성이 보고되기 시작한 이래로 178년의 역사를 지니고 있다. Mitchell은 수소기체로 충전된 천연고무 풍선이 시간에 따라 오므라드는 것을 관찰하였고, 이 현상은 풍선 벽을 통해 기체가 방출 혹은 투과되기 때문이라고 가정하였다. Graham은 Mitchell의 가정을 천연고무 필름을 이용, 반복 실험하여 증명하였고, 천연고무 필름을 통한 기체투과속도에 대한 첫 정량적

측정법을 발표하였다.

이러한 긴 역사에도 불구하고 고분자 분리막이 실제 기체분리 산업에서 적용되기 시작한 것은 채 30년이 되지 않는다. 1970년대 이전에 제조 가능했던 치밀형 고분자 분리막은 너무 두꺼운 까닭에 실공정 적용에 필요한 높은 투과 유량을 가질 수 없었다. Loeb-Sourirajan 공정의 개발은 무결점, 고유량, 초박막 비대칭형 역삼투 분리막의 제조를 가능케한 분리막의 역사에 획기적인 사건이었다.⁹ 이후 비대칭형 분리막을 기초로 한 많은 고분자 분리막 및 모듈이 개발되었고 정밀여과, 한외여과 및 역삼투 분야의 처리 시스템에 적용되기 시작하였다.¹⁰

1980년대에는 Prism이라는 이름의 고분자 분리막을 이용한 첫 번째 상업적 규모의 기체분리막 시스템이 도입되어, 암모니아 합성 플랜트에서 퍼지가스로부터 수소회수 공정에 사용되기 시작하였다. 기존 공정에서 암모니아는 고온·고압에서 촉매 반응하에 수소와 질소의 반응을 통해 생성되어왔다. 수소는 천연가스의 증기 개질 반응을 통



박호범

1996 한양대학교 공업화학과(학사)
1998 한양대학교 공업화학과(석사)
2002 한양대학교 공업화학과(박사)
2002~2005 한양대학교 화학공학부(연구조교수)
2005~2008 미국 Texas Austin 주립대학교 화학공학부(Post-Doc)
2008~현재 울산대학교 생명화학공학부 조교수



한상훈

2000~2003 한양대학교 화학공학부(학사)
2004~2005 한양대학교 화학공학부(석사)
2006~현재 한양대학교 화학공학부 박사과정



이영무

1977 한양대학교 고분자공학과(학사)
1979 한양대학교 고분자공학과(석사)
1986 North Carolina 주립대학교 고분자공학과(박사)
1987~1988 3M Corporation 연구소 선임연구원
1988~현재 한양대학교 화학공학부 교수

Recent Technology Trends of Polymeric Gas Separation Membranes

한양대학교 공과대학 화학공학과(Sang Hoon Han and Young Moo Lee, School of Chemical Engineering, College of Engineering, Hanyang University, Haengdang-dong 17, Seongdong-gu, Seoul 133-791, Korea)

e-mail: ymlee@hanyang.ac.kr

울산대학교 공과대학 생명화학공학부(Ho Bum Park, School of Chemical Engineering and Bioengineering, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea)

해 공급되는데, 암모니아 전환율이 18-20%로 제한적이기 때문에 수율을 향상시키기 위해 미반응 기체를 원료 쪽으로 회수하여 재공급하여야 한다. 비활성 기체와 미반응 메탄의 혼합을 막기 위해 기체는 퍼지되는데, 이 퍼지기체는 수소를 포함하고 있으나 기존 분리공정은 수소를 회수하기 위한 가격이 비싼 단점이 있었다. 기체분리막은 피드 기체가 고압이며 투과부가 저압에서 유지될 수 있을 때 가장 바람직하며 이 공정에 적용될 수 있었다. 현재 고분자 분리막을 이용한 기체분리 공정은 흡착법, 흡수법, 삼냉법과 같은 다른 분리공정들과 꾸준히 경쟁하고 있다. 기체분리막 공정은 쉬운 작동성, 작은 규모, 낮은 에너지 소모량, 이동성, 신뢰성, 공간 효율성 등으로 인해 타기술과 비교하여 상당히 경쟁력이 우수하다.¹¹

현재 기체분리막 공정은 석유화학 공정, 합성 가스로부터 수소의 분리 및 회수에 이용되고 있으며, 다른 응용분야로는 EOR(Enhanced Oil Recovery), 천연가스 정제, 매립지가스 회수, 공기 분리(산소부화 혹은 질소제조), 탈수, 탈기, 헬륨 회수 등에 적용되고 있다.¹² 기체분리용 고분자 분리막 시장은 해마다 크게 성장하고 있으며, 기체분리막 시스템은 매년 5억 달러에 이른다. 전세계 합성 분리막 시장은 매년 20억 달러 이상으로 추산되며, 전체 분리막 시스템의 40% 정도만 분리막 모듈 비용으로 계산되기 때문에 분리막 관련 산업은 50억 달러 이상으로 예측할 수 있다. 매년 분리막 시장의 성장속도는 12-15%에 달하며, 기체분리막은 향후 10여 년간 더 높은 성장세를 나타낼 수 있을 것으로 예측된다.¹³

2. 고분자 분리막의 기체분리 원리

비다공성 치밀형 고분자 분리막을 통과하는 기체의 투과는 용해-확산 모델을 이용하여 설명할 수 있다. 이러한 메커니즘에 따르면 일반적으로 고분자 분리막에서 기체투과 현상은 **그림 1**에서 도식화된 것과 같이 다섯 단계로 구분할 수 있다.¹⁴

- 1) 상부(분리막을 경계로 상대적으로 높은 부분압)서 경계면으로의 확산
- 2) 기체분자의 고분자 분리막에 대한 상대적인 흡착

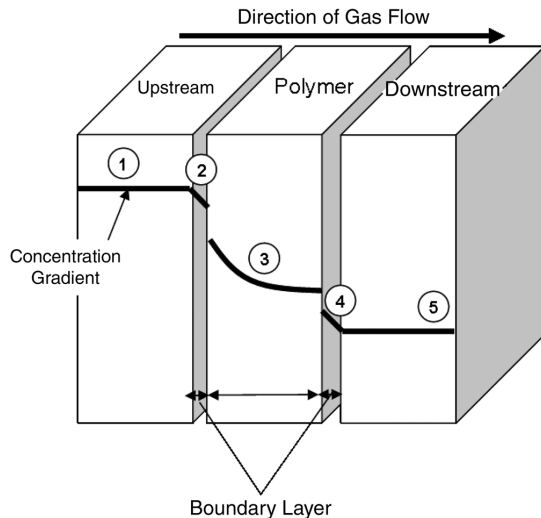


그림 1. 용해-확산 메커니즘에 따른 고분자 분리막을 통과하는 기체 투과의 개략도.¹³

- 3) 고분자 분리막 내로의 기체의 확산(이 단계는 가장 느리며, 기체 투과에서 속도 결정 단계이다.)
 - 4) 투과부(상대적으로 낮은 부분압)에서 기체의 탈착
 - 5) 하부 경계면에서 외부로의 확산
- 기체분자 A의 투과도 상수(P_A) [$\text{cm}^3 (\text{STP}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$]는 다음과 같이 확산계수(D_A) (cm^2/s)와 용해도(S_A) ($\text{cm}^3\text{-gas}/\text{cm}^3\text{-polymer} \cdot \text{cmHg}$)의 곱으로 나타낼 수 있다.

$$P_A = D_A \cdot S_A \quad (1)$$

Graham(1866)에 의해 제안된 식 (1)은 고분자 분리막을 투과하는 기체분자의 용해-확산 메커니즘에 따른 기본 표현식이다. 확산은 기체, 증기 등과 같은 작은 분자들이 임의의 분자 거동에 의해 시스템을 지나는 과정이며, 고분자를 통과하는 확산은 고분자 및 투과 기체의 상대적 유동성에 따라 세 가지 범주(Fickian 확산, non-Fickian 확산, 불규칙 확산)로 분류될 수 있다. 용해도는 주어진 온도에서 고분자에 용해될 수 있는 기체분자의 농도에 따르며, 용해도 상수는 압력에 따라 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$S_p = \frac{C}{P} \quad (2)$$

용해도 상수 S_p 는 고분자-기체의 상호작용 뿐만 아니라 기체의 압축도에도 영향을 받으며 식 (2)는 고분자 내에서의 다양한 수축 모델(Henry's law sorption, Langmuir-mode sorption, Flory-Huggins mode sorption, dual-mode sorption, Brunauer-Emmett-Teller mode sorption)을 이용하여 다양하게 나타낼 수 있다.

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} = \left(\frac{D_A}{D_B} \right) \cdot \left(\frac{S_A}{S_B} \right) \quad (3)$$

기체 B에 대한 기체 A의 투과도의 비율로 표시할 수 있는 선택도($\alpha_{A/B}$)는 또한 용해계수비(용해 선택도, S_A/S_B)와 확산계수비(확산 선택도, D_A/D_B)로 구분하여 생각할 수 있다.

3. 투과도-선택도에 대한 이론적 고찰

“기체투과도와 선택도에 대한 trade-off 관계-고투과성 고분자는 통계적으로 선택도가 떨어지며, 고선택성 고분자는 투과도가 떨어진다.”¹⁵

가장 바람직한 기체분리막소재는 높은 투과도와 높은 선택도를 동시에 나타내어야 한다. 고분자 분리막의 기체 투과 특성은 광범위하게 연구되어 왔으며, 다양한 고분자들이 고투과성, 고선택성을 이루기 위해 합성되었다. 그럼에도 불구하고 고분자 분리막은 가까운 장래에도 쉽게 깨어질 것 같지 않은 기체투과도와 선택도 간의 강한 trade-off 관계를 여전히 지니고 있다. 게다가 이러한 고분자 분리막의 trade-off 거동은 아직 이론적으로 완벽하게 해석되지 않고 있다. 하지만 특정 기체 혼합물에 대한 이 trade-off 관계는 독특하며 기체분자들

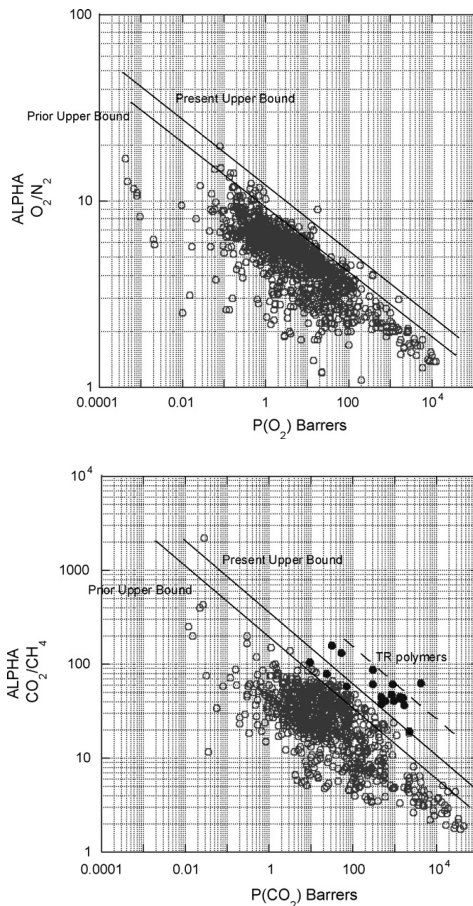


그림 2. 산소/질소 및 이산화탄소/메탄 분리막의 trade-off 관계.¹⁶

의 특성에 관계되어 있다고 알려져 있다.

학술 논문, 서적, 특허를 포함하는 수많은 참고문헌에 대한 개괄적인 조사를 기초로 Robeson(1991)은 다양한 기체 혼합물(O_2/N_2 , H_2 , CH_4 , CO_2/CH_4 , H_2/N_2 , He/CH_4 , He/N_2 , He/H_2 , He/O_2 및 H_2/O_2)에 대한 고분자 분리막의 trade-off 관계를 제안하였고, 2008년 보완된 trade-off 관계를 통해 그림 2와 같이 산소/질소, 이산화탄소/메탄 혼합물에 대한 고분자 분리막의 상한선을 새롭게 제안하였다.¹⁶

4. 고분자 소재의 선정 기준

각종 기체분리막의 응용분야에 적합한 고분자 분리막을 선정하기 위해서는 선택된 혼합물(비응축성 기체/비응축성 기체 혹은 응축성 기체/비응축성 기체)뿐만 아니라 고분자 분리막의 특성(유리상 혹은 고무상) 또한 고려되어야 한다. 그에 따라 용해선택도 혹은 확산선택도에 영향을 미치는 가장 중요한 요인이 결정될 수 있으며, 분리효율을 극대화할 수 있다. 가장 이상적인 분리막 소재를 얻기 위해서는 확산선택도와 용해선택도 모두를 향상시켜야 하지만, 동시에 모두를 달성하는 것은 매우 어렵다. 게다가, 특정 고분자 분리막에 대해 소재의 확산도와 용해도 모두 고분자의 고유특성뿐만 아니라 압력차, 초기 조성, 온도와 같은 공정 변수들에 대해 강하게 의존하기 때문에 전체 선택도에 대한 용해선택도와 확산선택도의 기

여도 또한 그러한 요인들에 의해 쉽게 변할 수 있다. 여기에서 특정 응용 분야에 적합한 분리막 소재를 구분하는데 고려할 특성들을 살펴보고자 한다.

4.1 확산선택성 고분자 분리막

확산선택도는 통과하는 분자의 모양과 크기에 대해 고분자가 얼마나 선택적일 수 있는지를 나타내는 척도이다. 확산선택도는 통과하는 기체분자의 움직임뿐만 아니라 고분자 사슬의 경직도와 사슬 간 밀집도와 같은 구조적 요인에 영향을 받는다. 일반적으로 확산선택도를 향상시켜 기체분리 성능을 향상시키는 것은 좁은 자유체적 분포를 가지는 폴리술폰, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리피롤론과 같은 강직한 유리상고분자 분리막을 사용하는 기체분자의 크기 차이가 많이 나지않는 혼합물의 분리에 보다 효과적이다. 산소/질소, 이산화탄소/메탄과 같은 작은 기체분자의 분리에 있어서 확산선택도는 전체 선택도 성능에서 매우 중요한 역할을 차지한다. 또한 고분자는 무기재료 혹은 탄소분자체와 같은 정형화된 분자구조를 가지는 소재들과는 다르게 분자체로는 여겨지지 않지만, 높은 선택도를 가지는 유기분자체가 제조될 수 있다면 쉬운 가공성, 박막 제조의 용이 등과 같은 이유로 다른 소재에 비해 많은 장점을 가질 수 있다.

현재까지 학계의 관심은 선택성이 매우 높은 유리상 고분자 분리막에 집중되어왔으나, 현저한 투과선택성을 보이는 신규 합성고분자들에 대한 많은 논문들에도 불구하고 이런 고분자들의 다수는 아직 기체분리 공정에 도입되지 않는 실정이다. 복잡한 합성 과정과 낮은 용해도는 상업적인 모듈 및 시스템의 경제성 영역에 접근하지 못하기 때문이다. 게다가 고온에서는 고분자 사슬의 자유도 증가로 인해 투과물질의 크기 차이를 이용하여 분리하는 고분자막의 능력이 감소되어 낮은 확산선택도를 낳게 된다. 따라서 고온 기체분리에서는 확산선택도 감소로 인해 전체 선택도에서의 향상을 기대하기 힘들어지게 된다.

4.2 용해선택성 고분자 분리막

용해도 계수는 기체 분자들이 고분자 분리막에 얼마나 용해될 수 있는가를 나타내는 지수이다. 이는 고분자 단위 부피당 수축되는 기체의 농도로서 결정되는 값으로, 고분자 분리막과 기체의 물리적 상호작용뿐만 아니라 기체의 응축도에도 영향을 받는다. 일반적으로 일정 온도에서 압력의 함수로 농도를 표시하면 압력 축에 오목한 형태의 흡착등온선을 나타낸다. 용해선택도는 본질적으로 열역학적 변수로서, 고분자와 기체간의 상호작용 및 고분자-기체분자의 상호작용과 기체분자의 상대적인 응축도에 영향을 받기 때문에 응축성 기체와 작은 기체분자의 분리에 있어서 큰 값을 나타낼 수 있다.

고분자와 기체분자들간의 어떠한 상호작용도 없다고 가정하면 용해도는 기체의 임계온도(T_c)로부터 계산할 수 있다. 고분자-기체분자의 상호작용과 더불어 고분자 사슬간의 자유체적으로부터 어떤 농도 값을 얻을 수 있다고 하더라도, 이러한 요인들은 임계온도와 관련된 기체의 응축도보다 효과가 매우 적다. 따라서 고분자와 상호작용이 약한 기체의 용해선택도는 기체들의 임계온도의 비율로부터 쉽게 얻을 수 있다. 이런 관점에서 비응축성 기체들이나 유리상 고분자에서는 용해선택도는 크게 차이가 없으나, 증기-기체 혹은 이산화탄소-비응축성 기체 등에 대해서는 용해선택도가 높은 투과선택도를 가져올 만큼 충분히 큰 값을 가진다. 일반적으로 고무상 고분자의 투과선택도는 용해선택도에 크게 영향을 받으며, 실리콘계 고분

자 및 폴리에틸렌옥사이드계 고무상 고분자는 증기-기체 분리 및 이산화탄소 선택성 분리막의 가장 좋은 예가 될 수 있다.

5. 기술동향

기체분리용 고분자 분리막은 주로 방향족 고분자들, polysulfones, cellulose acetates, polycarbonates, polyimides, poly(phenylene oxide)s 등이 주로 사용되어 왔으나, 본 절에서는 최근의 기체분리용 고분자 분리막의 현재 연구 추세를 정리하고, 학문적, 산업적인 분야에서 유망한 응용 분야에 초점을 맞추어, 최근 크게 주목받고 있는 실록산계 고분자, 무정형 불소계고분자, 치환된 폴리아세틸렌계 고분자, 내열성 고온용 고분자 등과 같은 유망한 고분자 분리막 소재를 살펴보도록 한다.

5.1 실록산 고분자

실록산계 고분자는 다양한 특성들로 인해 가장 많이 연구된 고분자 분리막 중의 하나로서 우수한 산화안정성, 열안정성, 생체 친화성과 높은 기체 및 증기투과도를 가진 우수한 분리막 소재이다.¹⁷ 실록산계 고분자는 **그림 3**에서와 같이 삼중체 혹은 사중체의 개환중합에 의해 형성된다.¹⁸

폴리실록산 고분자의 투과특성에 대한 구조적 영향은 Stern에 의해 체계화되었다.¹⁹ 특히 폴리디메틸실록산(PDMS)은 가장 중요한 실록산 고분자로서, 고무상 고분자 가운데 가장 투과성이 우수하며, 기체 및 증기 분리에 가장 유용한 분리막 소재이다. 사슬의 유연성, 회전 유동성 및 큰 자유체적에 기인한 PDMS의 낮은 유리전이온도($T_g = -123\text{ }^{\circ}\text{C}$)는 높은 투과도를 가져온다.

실록산계 고분자들이 다른 고무상 고분자들보다 더 높은 기체 투과도를 나타내지만, 기체쌍에 대한 선택도는 polysulfone이나 polyimide 같은 유리상고분자보다 낮다. 예를 들어 PDMS의 산소/질소 선택도는 대략 2.1 수준으로 매우 낮다.⁸ 따라서 기본적인 실록산 구조를 변화시켜가며 투과도의 감소 없이 선택도를 증가시키고자 많은 연구가 진행되었고, 변형 실록산 고분자들이 개발되었지만, 또한 기체 투과 성능을 크게 향상시키지는 못했다.¹⁷ 따라서 산소/질소 분리와 같은 작은 비응축성 기체 분리에 있어서 실록산 고분자는 중공사 혹은 평면 형태의 대면적 분리막에 사용되는 비대칭형 유리상 고분자 분리막 제조시 결점이나 틈새에서 발생하는 약간의 기체분리 성능저하를 막기 위한 보호 코팅에 주로 사용된다.

실록산계 고분자 분리막의 가장 바람직한 응용 분야는 공업플랜트 내 폐기체류에서 에틸렌, 프로필렌, 가솔린, 비닐클로라이드와 같은 고가의 유기물을 회수하기 위한 비응축성기체-유기화합물의 분리이다.^{8,20} 지금까지 다양한 단일 기체 및 유기화합물 혹은 혼합기체에 대한 PDMS 분리막의 투과특성들이 많이 연구되어왔으며, 강직

한 사슬과 매우 높은 자유체적을 가지는 유리상 고분자인 poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) (PTMSP) 분리막이 가장 높은 탄화수소 투과도 및 우수한 선택도를 지면서도 불구하고, PDMS는 여전히 가장 실용적인 고분자 분리막이다. 이는 또한 PTMSP가 지방족 및 방향족 탄화수소들에 대해 낮은 화학적 안정성을 보이기 때문이기도 하다.²¹

일반적으로 PDMS는 응축성 기체 및 증기를 쉽게 흡수하며 그에 의해 팽윤된다. 투과물에 의한 이러한 팽윤 현상은 혼합기체 분리에 있어 더 작은 투과물에 대한 증기 혹은 기체의 선택도를 약간 감소시킨다. 하지만 최근의 Pinnau 등의 연구는 증기에 의해 유발된 PDMS 분리막의 팽윤이 특별히 탄화수소/메탄, 탄화수소/수소 분리에 있어서 투과도와 선택도 모두를 향상시킬 수 있음을 보여준다.²¹ 증기에 의해 유발된 PDMS의 팽윤현상은 투과도의 증가를 가져오며 또한 모든 투과물의 더 높은 확산계수를 유발한다. 더 높은 상대적인 투과도 증가는 혼합물 내 화합물들의 크기가 커짐에 따라 더욱 커진다. 이는 증기/기체 확산선택도를 증가시켜 증기/기체 선택도를 더욱 크게 만들어준다. 따라서 공급부에서의 증기 농도를 증가시키으로써 증기/기체 선택도를 향상시킬 수 있다. Pinnau는 온도 저하가 탄화수소/메탄, 탄화수소/수소 선택도에서 상당한 향상을 가져온다는 것을 발견하였다. 모든 혼합물 구성 화합물의 투과특성은 응축성 혼합물의 용해도가 낮은 온도에서 매우 높기 때문에 PDMS의 팽윤현상에 의해 상당한 영향을 받는다. 이는 증기/기체 용해선택도의 향상 때문이며, 이러한 결과로부터 증기에 의한 PDMS 분리막의 팽윤현상은 VOC/air, 메탄/수소, 메탄/질소 및 이산화탄소/수소 분리와 같은 공업적인 응용분야에 매우 유망하다고 할 수 있다.

5.2 치환계 폴리아세틸렌

유리상 고분자들은 일반적으로 고무상 고분자들에 비해 낮은 투과도를 가진 소재로 알려져왔다. 유리상 고분자들은 고분자 사슬간 기체분자의 투과를 저하시키는 강직한 방향족 사슬을 가지고 있다. 그러나 치환된 아세틸렌계 고분자 및 다른 유리상 고분자들에 대한 연구는 유리상 고분자 미세구조에 대한 관심을 불러일으키고 있다.

폴리아세틸렌계 고분자들은 이런 무정형 유리상 고분자들이 200 $^{\circ}\text{C}$ 이상의 높은 유리전이온도, 낮은 밀도, 높은 기체투과도를 가짐에 따라 기체분리에 적합한 소재로 평가되고 있다. 특히, 부피가 큰 치환기를 가지는 폴리아세틸렌인 PTMSP는 독특한 구조 및 우수한 기체, 증기 투과특성 때문에 분리막으로 이용하기 위해 가장 많이 연구된 고분자 중의 하나이다. PTMSP 및 유사 고분자들에 대한 연구는 1983년 Masuda 등이 PTMSP의 합성에 대한 첫 발표 이후 급격히 증가하였으며, 그림에 나타난 것과 같은 다양한 아세틸렌계 고분자들에 대한 연구 또한 진행되었다.²² 높은 분자량을 가지는 PTMSP의 합성은 WCl_6 와 유사한 촉매들(NbCl_5 , TaCl_5)의 개발로 가속화되었다. PTMSP는 매우 높은 투과도와 낮은 선택도를 가지는 물질로 toluene, cyclohexane, carbon tetrachloride와 같은 무극성 용매들에 용해될 수 있어서 용해 캐스팅법으로 쉽게 필름을 제조할 수 있다. PTMSP의 응용분야로는 자동차 엔진, 호흡 보조장치, 연소로에 적용가능한 공기로부터의 산소분화 등이 포함될 수 있다.

PTMSP에서의 높은 기체 및 증기 투과도는 이 고분자의 매우 높은 자유체적부피 때문으로 이는 polyimides, poly(phenylene oxide)s, polysulfones와 같은 일반 유리상 고분자의 자유체적 부피보다 약

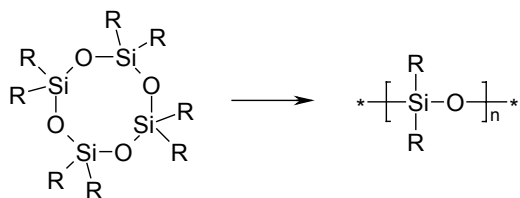


그림 3. 개환 반응에 의한 실록산 고분자의 합성.

2배 큰 값을 가진다. PTMSP의 fractional free volume(FFV)은 0.34이며, PTMSP가 제조된 직후의 많은 양의 free volume은 서로 연결되어 기체 혹은 증기의 빠른 확산을 일으킨다.²³ **그림 4**에 나타난 것과 같이 PTMSP의 합성 이후, poly(4-methyl-2-pentene) (PMP) 및 poly(tert-butylacetylene) (PTBA) 같은 다른 치환계 폴리아세틸렌 등이 개발되었고, 이 PTMSP 유사 고분자들은 비슷한 물리적 특성(부피, 자유체적, 유리전이온도 등)을 나타내었으며, superglassy 고분자로 분류된다.

PTMSP의 우수한 기체투과특성에도 불구하고, physical aging 혹은 relaxation에 의한 PTMSP의 빠른 자유체적 감소와 열, 방사선, 자외선에서의 산화안정성 부족 등으로 기체분리막에 대한 실제 적용은 매우 제한적이다. PTMSP의 accessible free volume은 또한 샘플 제조 방법에 따라 변화가 심하며, 따라서 이러한 고분자들은 가교화 혹은 무기 나노입자 도입을 통한 장기안정성의 향상을 필요로 한다.

5.3 무정형 불소계 고분자

Roy Plunkett가 1937년 Teflon을 개발한 이후 많은 불소계 고분자들이 광범위하게 연구되었다. Polytetrafluoroethylene (PTFE)은 우수한 전기적, 화학적, 열적, 기계적 특성을 나타내었으며, 대부분의 PTFE와 유사한 불소계 고분자들은 결정성 혹은 반결정성 구조를 가진다. 그러나 Teflon AF 고분자들은 1976년 Resnick에 의해 보고된 무정형 고분자군으로, 이 고분자들은 반결정성 불소계 고분자들과 유사한 특성을 가진다.²⁴ 이러한 무정형 불소계 고분자들은 높은 유리전이온도와 같은 독특한 물리적 특성과, PTMSP 같은 잘 알려진

superglassy 고분자와 유사한 높은 자유체적을 가진다.

불소계 고분자들은 일반 탄화수소계 고분자와 다른 특성을 가지고 있다. 높은 자유체적과 낮은 응집에너지밀도(CED)를 가지기 때문에, 불소계 고분자들은 몇몇 불소계 용매에 용해될 수 있다. 일반적으로 불소계 고분자들은 다른 탄화수소계 고분자들보다 낮은 CED를 가지고 있으며, 그에 따라 기체 용해도는 향상되고 작은 분자들의 확산을 위한 활성화 에너지는 낮아지게 된다.

Teflon AF 고분자들의 공중합체는 hexafluoroacetone (HPA)과 ethylene oxide (EO)를 출발물질로 네 단계에 걸쳐 제조되며, 현재 DuPont 사는 두 종류의 상업용 제품, AF-1600, AF-2400을 생산하고 있다.²⁴ **그림 5**로 타나낼 수 있는 Teflon AF-2400과 AF-1600은 각각 $n=0.87$ 및 $n=0.65$ 일 때의 공중합체명의로, n 은 2,2-bis-trifluoromethyl-4,5-difluoro-1,3-dioxole (TFMDFD)의 몰비율이다. PTMSP와 비교하여 AF-2400은 유사한 fractional free volume을 가지고 있으나, 투과특성에서는 차이가 나타났다. AF-2400에서 작은 기체분자들의 투과도는 크고 응축성 기체들보다 매우 컸지만 PTMSP에서는 반대의 경우를 보여주었다. AF-2400의 선택도에 가장 큰 영향을 준 것은 확산선택도이며, 반면에 PTMSP에서는 용해선택도가 전체 선택도에 중요한 역할을 하였다. 또한 AF-2400은 PTMSP와 비교하여 기체투과도에 대해 낮은 온도의 존성을 보여주었다.²⁵ 따라서 AF-2400 분리막은 증기/기체 분리에는 적합하지 않지만 높은 기체투과도로부터 실록산고분자와 같이 복합막 혹은 비대칭형 고분자 분리막의 효과적인 코팅 물질로 사용될 수 있다.

5.4 내열성 고분자

일반적으로 고분자 분리막은 고온 및 부식성 조건에서 사용에 제한된다. 섭씨 100 °C 이상의 온도 및 산화 조건에서 대부분의 유기 고분자는 열적 변형을 일으키거나 분해된다. 이러한 이유로 zeolite, silica, modified alumina, carbon molecular sieve 등과 같은 미세다공성 무기 분리막이 고온, 고압, 산화 조건과 같은 극단적인 운전 조건에 견딜 수 있는 잠재적인 분리막 소재로 평가되고 있다.²⁶ 하지만, 이러한 미세다공성 무기 분리막은 열, 화학, 기계적 안정성뿐만 아니라 높은 선택도와 투과도를 나타내지만, 분리막 소재 혹은 모듈은 현재의 고분자 분리막에 비해 가격이 매우 비싸고, 제조 과정에서 예기치 않은 구멍 혹은 균열 등을 막기 위한 특별한 기술을 필요로 한다.²⁷ 현재 무기 분리막의 가격은 고분자 분리막에 비해 수 십 배 이상 비싼 것으로 알려져 있다.

따라서, 고온용 고분자 분리막이 기체분리막 분야에서 점차 각광을 받고 있다. 고온 기체분리 응용분야에 적용 가능한 고분자 분리막 소재는 열에 안정하며 화학적으로 내구성을 가지고 있어야 한다. 최근 Pesiri 등은 고온 기체분리용 polybenzimidazole (PBI)의 적용 가능성을 발표하였다.²⁸ PBI는 섭씨 427 °C 이상의 높은 유리전이온도와 600도에 가까운 열분해시작 온도를 지닌다. 이는 3,3',4,4'-diaminobenzidine (DAB)과 isophthalate (DPIP)을 poly(phosphoric acid) 내에서 반응시켜 제조할 수 있다.²⁹ 열안정성으로 인해 기체투과실험은 350 °C 이상까지 실행할 수 있으며, 상온에서는 아주 치밀한 고분자 구조로 인해서 투과도가 극히 낮지만, 고온에서는 기체의 확산도 증가 덕분에 높은 기체투과도를 얻을 수 있다. 예를 들어 PBI의 수소 투과도는 상온에서 0.09 Barrer ($1 \text{ Barrer} = 1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$)이지만, 340 °C에서는 18 Barrer

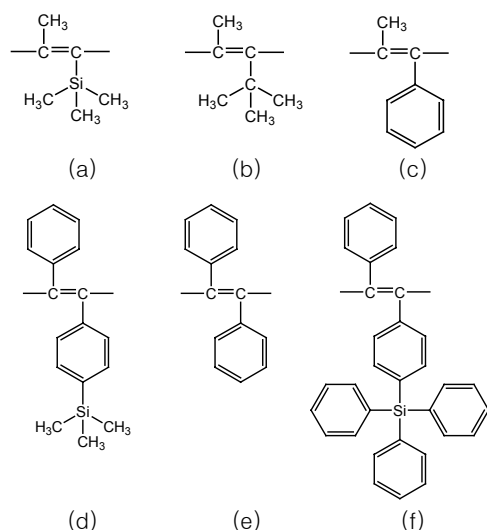


그림 4. 다양한 구조를 가지는 치환된 폴리아세틸렌계 고분자의 구조. (a) PTMSP, (b) PMP, (c) PPP, (d) PTMSDPA, (e) PDPA, and (f) PTPSDPA

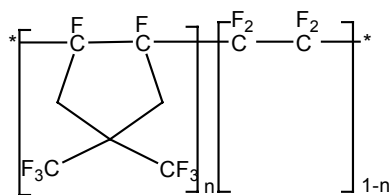


그림 5. 대표적 무정형 불소계 고분자인 Teflon AF-series.

에 달한다. 이산화탄소 투과도 또한 25 °C에서 0.01 Barrer로부터 340 °C에서 4 Barrer까지 증가하였다. 비록 수소/이산화탄소 선택도가 상업적 수소 제조 용도에 잠재적으로는 적합하지만, 300 °C에서 10 Barrer 밖에 되지 않는 낮은 수소 투과도는 여전히 문제로 남아있다. 높은 수소 투과유량을 가지는 소재의 개발은 실질적인 수소 분리 모듈 및 시스템 제조를 위해 필수적으로 고려되어야 한다.

다른 잘 알려진 고온용 고분자로는 **그림 6**에 도식화한 polyimide (PI), polybenzoxazole(PBO), polybenzithiazole (PBZ) 및 poly-pyrrolone (PPy) 등이 있다. 이들 또한 유망한 수소 분리 소재로 PBI 만큼 우수한 열, 화학 안정성을 가지고 있다. 하지만 이 고분자들의 수소/합성가스 선택도는 PBI보다 낮다. 예를 들어 PI의 수소/이산화탄소 선택도는 200–300 °C 범위에서 5–13 수준이다.

최근 저자들에 의해 개발된 내열성 고분자들은 기존 소재의 낮은 투과분리 성능을 해결할 좋은 방법을 제시하고 있다.⁶ 기존의 내열성 고분자들이 강한 2차 간력 및 강직한 평면형의 사슬에 의해 매우 밀집된 구조를 가짐으로써 가장 작은 비응축성 기체들조차 매우 낮은 확산도를 가지며 이로부터 낮은 투과도를 얻을 수 있었던 것과는 달리, 열전환에 의해 생성된 내열성 고분자는 기존의 PBO, PBZ, PPy, PBI 등과 같은 구조를 가지면서도 매우 높은 자유체적도, 낮은 밀도를 나타내었다. ortho-위치에 -OH, -SH, -NH₂ 등과 같은 작용기를 가지는 폴리이미드를 고상에서 400–450 °C에서 열전환시키면 이산화탄소, 물 등의 부산물이 배출되고 강직한 사슬이 형성되면서 매우 안정한 내열성 고분자가 얻어지는 것은 물론, 열전환에 의해 형성되는 강직한 사슬 사이의 균일하고 적당한 크기의 자유체적을 얻을 수 있다.^{6,30} 0.3–0.4 nm의 크기를 가지는 것으로 알려진 이 미세기공으로부터 이산화탄소, 수소 등과 같은 작은 비응축성 기체에 대한 매우 우수한 투과도뿐만 아니라 이산화탄소/질소, 이산화탄소/메탄 등에 대한 높은 선택도를 얻을 수 있다. 이에 따라 얻어진 이산화탄소 투과도는 최대 1,600 Barrer, 이산화탄소/메탄 선택도는 40으로 기존 천연가스 정제 공정에서 사용되는 불소계 폴리이미드, 셀룰로스 대비 500배의 투과도 및 높은 가소화 안정성을 나타내었다.

가까운 미래에 고온 기체분리용 고분자 분리막을 개발함으로써 고

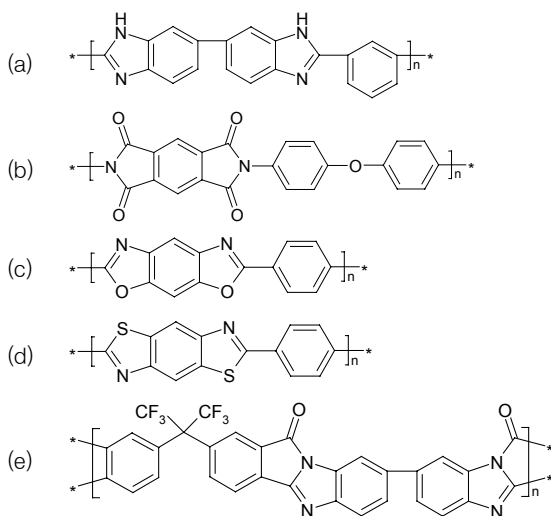


그림 6. 내열성 고분자. (a) polybenzimidazole(PBI), (b) polyimide(PI), (c) polybenzoxazole(PBI), (d) polybenzthiazole(PBZ), and (e) poly-pyrrolone(PPy).

분자 분리막의 응용 범위를 크게 넓히는 것은 대단한 도전이자 기회가 될 것이다. 상온에서는 고분자 분리막의 투과도 및 투과선택도에 대한 수많은 연구들이 이루어졌지만, 고온 영역에서는 아직 몇몇의 실험 결과 및 이론적 접근만이 이루어진 상태로 많은 의문점들이 풀리지 않은 채로 남아있다. 이러한 문제를 풀기 위해서는 고온에서 적용가능한 고분자 소재의 개발 및 가공성 증대가 필요하며, 투과도, 투과선택도의 향상을 위한 보다 많은 이론적, 실험적 연구를 필요로 한다.

5.5 반결정성 고분자

용해선택도를 향상시킴으로써 고분자 내에서 투과선택도를 향상시키려는 많은 연구들이 시도되었으나, 고분자 내에 흡수되어 가소제 역할을 하는 분자들 때문에 투과도가 증가하여 선택도가 감소함으로써 대부분이 실패하였다. Poly (amide-6-*b*-ethylene oxide) (PEBAX)는 이런 문제를 극복하기 위한 좋은 해결책이 될 수 있다.³¹ PEBAX는 단단한 마디인 polyamide와 부드러운 마디인 polyether 영역으로 이루어진 공중합체로서, PEBAX내의 결정성 amide는 비투과성 영역으로, ether는 투과성 영역으로 작용한다.

PEBAX의 기체투과 특성에 대한 연구를 통해 합성 가스 내에서 수소 혼합물로부터 이산화탄소를 회수하는 공정에서 이산화탄소/수소 혹은 이산화탄소/질소에 대한 높은 선택도를 가진 것으로 밝혀졌다. 흡착도 및 투과도 실험을 통해 극성 기체인 이산화탄소와 공중합체 내의 PE 영역 사이의 강한 상호작용이 관찰되었으며, Kim 등은 공중합체의 물비율을 조절함으로써 110 내지 140 Barrer의 이산화탄소 투과도 및 최대 61의 이산화탄소/질소 선택도를 얻었다.³² 일정하고 강직한 사슬 배열을 통해 결정성 고분자는 기체분자의 투과를 가능하도록 하는 고분자 사슬의 유동성 뿐만 아니라 흡착영역의 조절 또한 가능하다.

5.6 Polymers with Intrinsic Microporosity

대부분의 무정형 고분자들이 자체적으로 효과적인 배열을 가능하게 하는 유연한 고분자 주사슬을 가지고 있기 때문에 치밀형 고분자 분리막은 일반적으로 비다공성 재료로 분류된다. 하지만 모든 고분자는 미세 기공 혹은 자유체적을 가지고 있으며, 매우 강직한 유리상 고분자의 경우 자유체적도는 높게는 20%에 달한다. 최근 영국의 연구진들은 내부에 고유 기공을 가지는 고분자 분리막(Polymers with Intrinsic Microporosity, PIMs)을 개발하였다.^{33–35} 이 고분자들은 상당히 예외적인 미세다공성 구조, 높은 기체투과도, 높은 선택도를 나타내었다. **그림 7**의 (a), (b)와 같이 이들의 매우 강직하지만 비틀

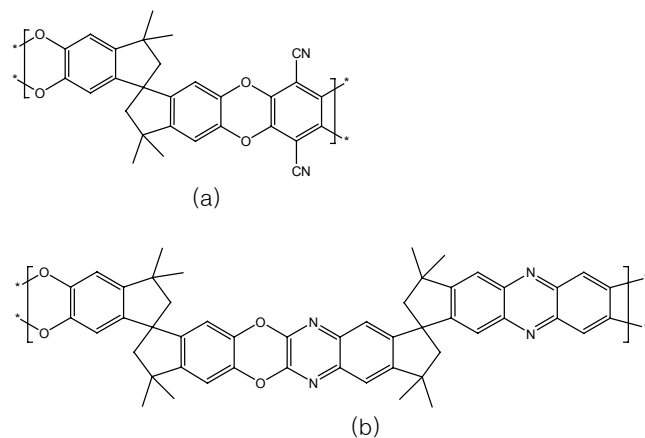


그림 7. 미세기공을 가지는 PIM 고분자의 구조. (a) PIM-1 and (b) PIM-7.

어진 분자구조는 강한 분자간 상호작용을 통해 고분자 사슬의 배열을 방해하고 작용기들의 연결에 의해 형성된 자유체적을 형성하였다. 이러한 PIM 고분자들은 0.6–0.8 nm 크기의 직경을 가지는 미세기공 으로부터 형성된 500–1,000 m²/g의 매우 높은 비표면적을 가진다. PIM의 산소 및 이산화탄소 투과도는 구조에 따라 190–370 Barrer 와 1,100–2,300 Barrer로써 PTMSP 혹은 Teflon AF계 고분자 분리막과 같이 매우 높은 값을 가진다. 이 소재들은 연소효율 증대를 위한 산소 부화공기 발생기, 발효 공정 혹은 메탄가스에서 이산화탄 소의 제거 등의 응용 분야에 좋은 대안이 될 수 있다.

6. 이산화탄소 분리용 기체분리막 공정의 필요성

이산화탄소 선택성 분리는 기체분리막 응용분야 가운데 향후 수십 년간 가장 중요한 화두가 될 것으로 예상된다. 이산화탄소 분리 공정은 석유화학공정(이산화탄소/탄화수소), 천연가스 정제(이산화탄소/메탄), 지구온난화 방지(이산화탄소/질소 등의 연소배가스), 바이오가스 정제(이산화탄소/메탄) 및 기타 관련 산업에서 급격히 수요가 늘고 있으며, 이산화탄소 고투과성, 고선택성 소재의 개발에 따라 그 발전 범위 및 경쟁력이 무한히 증가할 수 있다.¹³

이산화탄소는 0.33 nm의 작은 크기를 가진 기체분자이지만 용해도가 매우 높은 기체로서 일반적인 고분자들이 이산화탄소에 노출될 경우, 이산화탄소가 고분자 사슬 간의 자유체적 및 사슬 사이에 잘 용해됨으로써 가소화 현상이 쉽게 발생할 수 있다. 이에 따라 이산화탄소 분리 공정에 도입된 고분자 분리막은 내구성이 크게 감소할 뿐만 아니라 특히 고압에서 소재 자체의 분리성능이 급격히 감소하는 경향이 있다. 이러한 가소화 및 압밀화 현상으로 인해 이산화탄소 분리

공정은 지금까지 주로 흡수 및 흡착법에 의존하고 있다.³⁶

하지만 이산화탄소에 대해 내구성이 높은 내열성 고분자들이 개발되면서 이산화탄소 분리용 고투과성 고분자 분리막에 대한 관심이 크게 증가하고 있다. 특히 지구온난화를 방지하기 위한 이산화탄소 포집 및 저장(Carbon Capture and Storage, CCS)기술은 이산화탄소 회수용 막분리 시스템의 개발을 요구하고 있으며, 화력발전소 1기 기준으로 연간 발생하는 300만 TCO₂를 회수하기 위한 500 m³/sec 규모 처리용량의 시스템을 \$10/TCO₂ 이하의 비용으로 운전할 수 있는 유일한 기술인 획기적인 분리막 공정의 도입을 위한 노력이 세계 각지에서 진행 중이다. 그림 8에 나타난 것과 같이 이산화탄소 회수용 분리막 기술은 2000년대 이후 더욱 급격히 증가하고 있으며, 특히 보유 국가를 분류하였을 때 일본이 무려 60% 이상의 특허를 보유하고 있다. 최근 미국계 다국적 화학회사 및 유럽의 특허 출원이 크게 증가하고 있으며, 앞으로 향후 10여 년간 우수 기술을 선점하기 위한 기술 경쟁이 더욱 뜨거울 것으로 예상된다.

7. 결론

기체분리용 고분자 분리막은 고분자 재료의 손쉬운 가공성을 이용하여 박막의 flat-sheet, spiral-wound, hollow-fiber 형태로 제조하여 여러 공정에서 사용되어왔다. 저렴성, 대면적화의 용이성으로 인해 기존 기체분리막 시장의 대부분을 차지하였지만 낮은 투과도 및 선택도, 열, 화학, 기계적 안정성의 부족은 다른 분리공정에 비해 매우 좁은 범위의 응용분야에 한정시키는 결과를 가져왔다. 전세계적으로 이를 보완하기 위해 다양한 특성을 가지는 고성능 기체분리막 소재를 개발하기 위한 연구를 진행하여 왔으며, 최근 고투과성, 내열성과 같은 고성능 고분자 소재들이 발표되었다.^{6,30} 투과도-선택도의 높은 상관관계를 돌파하기 위하여 기존의 소재들에서는 볼 수 없었던 높은 자유체적을 가지는 고분자들이 우수한 투과도로부터 실험적으로 얻어진 상한선인 upper-bound를 넘는 성능을 나타내었다.

최근 지구온난화 등으로 비롯된 환경 재앙과 고유가로부터 시작된 에너지 위기는 분리막 공정을 산업의 화두로 이끌고 있다. 환경친화적이며 저에너지 소모공정으로써의 분리막 기술의 장점을 극대화하기 위한 고투과성을 비롯한 고성능 고분자 소재의 개발은 필연적인 시대의 요구이며, 이를 이용하여 새로운 응용분야에 적용하기 위한 모듈화, 시스템화 기술 또한 필수적으로 요구되고 있다. 따라서 미세기공성을 이용한 고투과성, 내열성 고분자 소재의 개발과 박막의 비대칭형 분리막 제조를 통한 고유량 확보 기술 등을 포함하는 대면적화 기술 등을 확보하고, 이미 산업적 기반을 보유하고 있는 국내의 연구개발력과 결합하여 활용한다면 2020년 이내의 가까운 미래에 세계 일류의 프론티어 산업 창출도 가능할 것으로 생각된다.

감사의 글: 이 논문은 2007년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 국제과학기술협력재단의 지원을 받아 수행된 연구임(K2070101 0356-07B0100-10610).

참고문헌

1. E. C. Gregor, G. B. Tanny, E. Shchori, and Y. Kenigsberg, *J.*

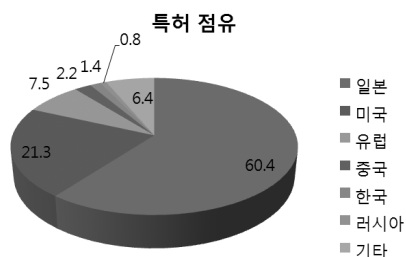
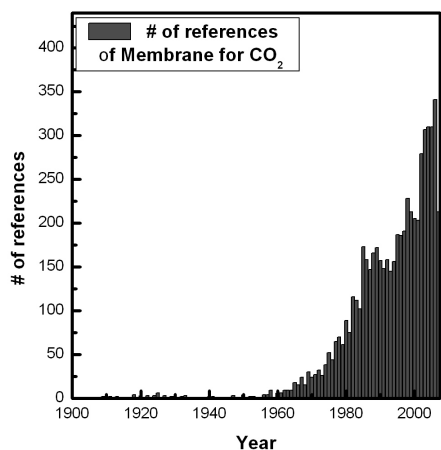


그림 8. 이산화탄소 회수용 분리막 기술에 대한 연도 및 국가별 특허 동향.

- Coated Fabrics*, **18**, 26 (1988).
2. V. D. Alves, B. Koroknai, K. Belafi-Bako, and I. M. Coelho, *Desalination*, **162**, 263 (2003).
3. R. Nagel and T. Will, *Ultrapure Water*, **16**, 35 (1999).
4. B. Smitha, S. Sridhar, and A. A. Khan, *J. Membr. Sci.*, **259**, 10 (2005).
5. W. J. Koros and G. K. Fleming, *J. Membr. Sci.*, **83**, 1 (1993).
6. H. B. Park, C. H. Jung, Y. M. Lee, A. J. Hill, S. J. Pas, S. T. Mudie, E. V. Wagner, B. D. Freeman, and D. J. Cookson, *Science*, **318**, 254 (2007).
7. H. Strathmann, *J. Membr. Sci.*, **9**, 121 (1981).
8. M. Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic, Dordrecht, 2000.
9. S. Loeb and S. Sourirajan, *ACS Advances in Chemistry Series 38*, American Chemical Society Washington, DC, 1963.
10. R. W. Baker, *Membrane Technology and Applications*, McGraw-Hill, New York, 2000.
11. R. W. Spillman, *Membrane Separation Technology*, Principles and Applications, Elsevier, Amsterdam, 1995.
12. D. R. Paul, Y. P. Yampol'skii, *Polymeric Gas Separation Membranes*, CRC Press, London, 1994.
13. N. N. Li, W. S. W. Ho, A. G. Fane, and T. Matsuura, *Advanced Membrane Technology and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2008.
14. J. Crank and G. S. Park, *Diffusion in Polymers*, 2nd ed., Clarendon, Oxford, 1968.
15. L. M. Robeson, *J. Membr. Sci.*, **62**, 165 (1991).
16. L. M. Robeson, *J. Membr. Sci.*, **320**, 390 (2008).
17. J. M. Zeigler and F. W. G. Fearon, *Silicon-Based Polymer Science: A Comprehensive Resource*, American Chemical Society, Washington, DC, 1990.
18. K. J. Ivin and T. Saegusa, *Ring Opening Polymerization*, Ceker, New York, 1969.
19. S. A. Stern, V. M. Shah, and B. J. Hardy, *J. Polym. Sci.; B: Polym. Phys.*, **25**, 1263 (1987).
20. J. Schultz and K. V. Peinemann, *J. Membr. Sci.*, **110**, 37 (1996).
21. I. Pinnau, C. G. Casillas, A. Morisato, and B. D. Freeman, *J. Polym. Sci.; B: Polym. Phys.*, **35**, 1483 (1997).
22. T. Masuda, E. Isobe, T. Higashimura, and K. Takada, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 7473 (1983).
23. R. Srinivasan, S. R. Auvil, and P. M. Burban, *J. Membr. Sci.*, **86**, 67 (1994).
24. P. R. Resnick, U.S. Patent 3,978,030 (1976).
25. S. M. Nemser and I. C. Roman, U.S. Patent 5,051,114 (1991).
26. J. S. Min, Y. Kiyozumi, and N. Itoh, *N. Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 80 (2003).
27. D. E. Fain, *Key Eng. Mater.*, **61**, 327 (1991).
28. D. R. Pesiri, B. Jorgensen, and R. C. Dye, *J. Membr. Sci.*, **218**, 11 (2003).
29. E. W. Neuse, *E. W. Adv. Polym. Sci.*, **47**, 1 (1982).
30. C. H. Jung and Y. M. Lee, *Macromol. Res.*, **16**, 30 (2008).
31. M. E. Rezac, T. John, and P. H. Pfromm, *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 1983 (1997).
32. J. H. Kim and Y. M. Lee, *J. Membr. Sci.*, **193**, 209 (2001).
33. P. M. Budd, E. S. Elabas, B. S. Ghanem, S. Makhseed, N. B. McKeown, K. J. Msayib, C. E. Tattershall, and D. Wang, *Adv. Mater.*, **16**, 456 (2004).
34. P. M. Budd, N. B. McKeown, and D. Fritsch, *J. Mater. Chem.*, **15**, 1977 (2005).
35. N. B. McKeown, P. M. Budd, K. J. Msayib, B. S. Ghanem, H. J. Kingston, C. E. Tattershall, S. Makhseed, K. J. Reynolds, and D. Fritsch, *Chem. A Eur. J.*, **11**, 26 (2005).
36. C. E. Powell and G. G. Qiao, *J. Membr. Sci.*, **279**, 1 (2006).