

## Chitosan-HNT 복합막을 이용한 기체 투과특성에 관한 연구

이 슬 기 · 홍 세 령<sup>\*,†</sup>

상명대학교 화학과, \*상명대학교 교양대학  
(2014년 7월 31일 접수, 2014년 8월 21일 수정, 2014년 9월 18일 채택)

### Gas Permeation Characteristics through Chitosan-HNT Composite Membrane

Seul Ki Lee and Se Ryeong Hong<sup>\*,†</sup>

Department of Chemistry, Sang Myung University, Seoul 110-743, Korea  
\*College of General Studies, Sang Myung University, Seoul 110-743, Korea  
(Received July 31, 2014, Revised August 21, 2014, Accepted September 18, 2014)

**요 약:** Chitosan에 HNT (halloysite nanotube)의 함량을 0, 3, 5, 10 wt%로 가하여 chitosan-HNT 복합막을 제조하였다. 복합막의 구조는 FT-IR, XRD, TGA, SEM으로 알아보았다. 기체투과 실험은 30°C, 4 kg/cm<sup>2</sup> 조건에서 수행하였고, chitosan-HNT 복합막의 HNT 함량 변화에 따른 CO<sub>2</sub>와 CH<sub>4</sub>의 기체투과도와 선택도를 조사하였다. Chitosan-HNT 복합막의 기체투과도는 HNT 함량이 3 wt%에서 가장 큰 값을 보였고, 그 이상의 함량에서는 감소하였다. 선택도(CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)는 0~10 wt% 범위에서 HNT 내의 OH기와 CO<sub>2</sub> 간의 친화력으로 인하여 증가하였고, 약 1.3~3.8의 값을 보였다.

**Abstract:** Chitosan-HNT (halloysite nanotube) composite membranes were prepared by the addition of HNT 0, 3, 5, and 10 wt%. The structure of composite membranes were studied by FT-IR, XRD, TGA, and SEM. Gas permeation experiment were performed under condition of 30°C and 4 kgf/cm<sup>2</sup>. Gas permeability and selectivity were investigated by increasing the amount of HNT contents in the chitosan. Chitosan-HNT composite membrane for CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> showed the maximum value at 3 wt% of HNT content and decreased thereafter. The selectivity of (CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>) was increased due to its affinity with the OH groups on the HNT, was shown in the range of 1.3 to 3.8 at 0~10 wt%.

**Keywords:** Chitosan, HNT, composite membrane, permeability, selectivity

#### 1. 서 론

비분해성 고분자소재들은 스스로 분해되지 않아 심각한 환경적인 문제를 야기시키므로 생분해성 고분자의 중요성이 크게 부각되고 있다[1,2]. 현재 생분해성 고분자는 농업과 토목 소재로 쓰이고 있고, 일회용봉투와 의료용을 목적으로 하는 조직 재생용 소재와 봉합사, 정형용 고분자 등에 사용되고 있다. 일반적으로 생분해성 고분자로는 poly (lactic acid) (PLA), chitosan, gelatin, cellulose 등이 있는데 보다 널리 이용되기 위해서는 열적, 기계적 안정성을 비롯하여 우수한 기체투과

성질을 보여야 한다[3].

키토산[poly(2-amino-2-deoxy-D-glucose)]은 계와 새우의 껍질, 곤충류의 갑피, 대합, 굴 등의 조개류, 오징어의 뼈 등에서 얻은 키틴을 알칼리로 처리하여 아세틸아미노기가 탈세틸화하여 얻어지는데 독성이 없고, 항균 활성과 살아있는 조직과의 호환성으로 지난 20년 동안 좋은 생체재료로 인정받고 있는 물질이다. 원료인 키틴은 지구상에서 세룰로오스 다음으로 그 존재량이 거의 무한하여 이것을 활용하기 위한 연구가 계속되고 있다[4-6]. 또한 그 용도는 다양한데 폐수처리 시 응집제나 탈수제, 건강보조 식품제, 축산과 어업용 사료, 약물전달체, 인공피부, 수술용 봉합실, 중금속 흡착능으로 인해 흡착제 등으로 사용된다. 키토산은 구조적으로 수

<sup>†</sup>Corresponding author(e-mail: selhong@smu.ac.kr)

산기(-OH)와 화학적으로 반응성이 좋은 아민기(-NH<sub>2</sub>)를 포함하고 있기 때문에 쉽게 양이온화(NH<sub>3</sub><sup>+</sup>)하여, 음이온을 띠는 다른 고분자나 산들과 콤플렉스를 형성할 수 있어 여러 가지 기능성 소재로 제조되고[7-9], 키토산의 친수성 성질과 CO<sub>2</sub>와의 상호작용으로 인하여 CO<sub>2</sub> 분리막으로 응용되고 있다. L. A. El-Azzami 등은 swollen chitosan 막과 dry chitosan 막을 이용하여 H<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>로부터 CO<sub>2</sub>의 분리를 연구하였고[10,11], A. Ito 등도 투과기체 내에 수증기를 도입하여 swollen chitosan 막으로부의 CO<sub>2</sub> 분리특성을 연구하였다[12]. Y. Liu 등은 chitosan에 Pebax를 첨가하여 복합막으로부터 온도와 압력에 따른 CO<sub>2</sub> 분리를 위한 기체투과 연구를 하였다[13]. 그러나 키토산을 분리막으로 이용 시 제막은 용이하나 낮은 기계적 강도와 열적 안정성, gas barrier 성질들로 인하여 키토산을 사용하여 널리 응용하는데 한계를 가지고 있다[14,15]. 이러한 이유로 키토산에 silica, hydroxyapatite, calcium phosphate, carbon nanotube 등의 마이크로 또는 나노 크기의 충전제를 사용하거나 유기적으로 변형된 몬모릴로나이트를 사용하여 키토산 분리막의 물성을 강화시키는 연구가 보고되었다[16,17].

이와 같이 고분자의 물성을 개선시키기 위해서는 다양한 충전제를 사용하는데 다소 비싼 충전제의 가격과 고분자 내에 도입 시 복잡한 과정이 필요로 하는 경우도 있으며 또한 고분자 내에서 일정하게 분산시키기 어려운 문제점들을 가지고 있다. HNT는 nano-tube 형태의 알루미늄 실리케이트[6,18]로 HNT의 길이는 약 0.5~5000 nm이고, 외경은 50 nm, 내경은 10~70 nm로 되어 있으며, 생분해성의 특성과 부피에 비해 높은 표면적을 가지고 있다[6]. HNT는 비슷한 nanotube 형태의 CNT보다 비교적 낮은 가격으로 쉽게 얻을 수 있고, 층상 silicate clay처럼 고분자내에서 박리시킬 필요가 없다. 또한 층상 silicate와 비교했을 때 HNT는 나노튜브의 표면에 위치한 몇 개의 수산기를 가진 다층 구조 때문에 HNT는 반데르발스힘과 수소결합에 의해서 나노튜브 사이의 약한 2차 상호작용으로 polypropylene과 같은 비극성 고분자 내에 쉽게 분산되어질 수 있다. 그리고 높은 극성도를 갖는 polyamide 고분자는 고분자와 HNT 충전제 사이에 H-bond를 형성시킴으로써 효과적으로 나노튜브를 분산시킬 수 있다[19,20]. 이러한 이유로 고분자 내에 충전제로 사용된 다른 무기물에 비해 상대적으로 고분자 내에서 일정하게 분산되는데 용이

하다는 장점이 있다. HNT는 nanotube 안쪽의 빈 공간 때문에 활성 분자를 위한 나노케이지(nanocage) 형태로 사용되어질 수 있어 살균제, 살초제, 부식방지 코팅제 등의 방출조절을 위한 전달체로서 보고되었고, HNT/plastics, HNT/rubber, HNT/hydrogel 등으로 고분자에 도입되어 고분자의 강화제로 연구되었다[21]. 이외에 epoxy, polypropylene, polyvinyl alcohol 그리고 EPDM(ethylene propylene diene monomer) 등의 고분자에 열적, 기계적 안정성 향상을 위하여 HNT를 도입한 논문들이 발표되었다[18-20,22].

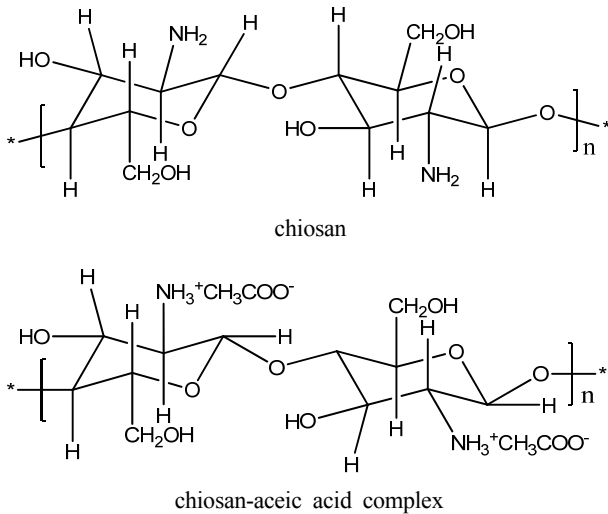
최근 고분자에 HNT를 충전제로 사용하여 제조된 분리막들에 대한 기체투과 논문들이 발표되었는데 S. A. Hashemifard 등은 개질된 HNT를 PEI (polyetherimide)에 가하여 분리막을 제조하고 이를 통한 CO<sub>2</sub>와 CH<sub>4</sub>의 투과특성을 연구하였고[23], 이어서 PEI에 Ag<sup>+</sup> 이온으로 교환된 HNT를 사용하여 CO<sub>2</sub>와 CH<sub>4</sub>의 기체분리에 관한 논문을 발표하였다[24]. R. S. Murali 등은 Psf (polysulfone)에 PANi (polyaniline)와 HNT를 도입하여 HNT 함량에 따른 O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>의 기체투과 연구를 보고하였다[25].

그러나 현재까지 HNT를 이용한 분리막의 기체 투과 성질에 대한 연구는 아직 부족한 상태로 본 연구는 chitosan에 HNT의 함량을 각각 0, 3, 5, 10 wt%로 첨가하여 chitosan-HNT 복합막들을 제조하였고, FT-IR, XRD, TGA, SEM을 사용하여 복합막의 물리·화학적 특성을 조사하였으며 CO<sub>2</sub>와 CH<sub>4</sub>에 대한 복합막의 기체투과 특성을 조사 연구하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약

Chitosan (deacetylated chitin, degree of deacetylation 75%, 저분자량 ~50,000 daltons)과 acetic acid는 Aldrich사 (U.S.A) 특급품을 사용하였고, Sodium hydroxide는 Dae Jung Chemical (국산)의 순도 97.0% 이상의 extra pure한 pallet 형태를 사용하였다. 수용액을 만들기 위한 물은 초순수장치로 처리한 정제수를 사용하였다. 무기물질 Halloysite nanoclay [Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O, 분자량 294.19 g/mol]은 Sigma Aldrich사의 nano powder의 형태로 pore volume은 1.26~1.34 ml/g, 표면적은 64 m<sup>2</sup>/g, 직경은 30~70 nm, 길이는 1~3 μm이다. 그리고 기체투과 실험에 사용된 CO<sub>2</sub>와 CH<sub>4</sub>는 순



**Fig. 1.** Structures of chitosan and chitosan-acetic acid complex.

도 99.99%의 (주)동진가스(국산)의 것을 사용하였다.

## 2.2. Chitosan-HNT 복합막의 제조

### 2.2.1. Chitosan 단일막 제조

Chitosan 2 g에 2 v/v%의 acetic acid 수용액을 가하여 20시간 교반한다. 이 용액 15 g을 직경 8.5 cm의 petri dish에 넣고 실온에서 건조시킨 후 0.1 M의 NaOH 30 mL를 petri dish에 첨가하고 약 30분 동안 방치시킨다. 증류수로 막을 충분히 씻어주고 다시 약 30분 동안 방치시킨 후 petri dish에서 막을 떼어내고, 실온에서 건조시킨다.

### 2.2.2. Chitosan-HNT 복합막 제조

Chitosan 2 g에 2 v/v%의 acetic acid 수용액을 가하여 20시간 교반한다. 따로 다른 flask에 chitosan에 대한 HNT의 함량이 3, 5, 10 wt%이 되도록 HNT를 준비하여 소량의 증류수와 섞어 약 30분간 50°C에서 sonication하고, 다시 20시간 동안 교반한다. 그리고 chitosan 용액과 HNT 용액을 합치고 8시간 동안 잘 섞이도록 교반한다. Petri dish에 15 g의 혼합물을 넣고, 실온에서 24시간 건조시킨다. 0.1 M의 NaOH 30 mL를 첨가하고 약 30분 동안 방치시킨다. 증류수로 막을 충분히 씻어주고 다시 약 30분 동안 방치시킨 후 petri dish에서 막을 떼어내고, 실온에서 건조시킨다.

Fig. 1은 chitosan과 acetic acid 하에서의 chitosan의 구조[8]를 나타낸 것이다.

## 2.3. 기체투과 실험

기체투과 특성은 time-lag법을 이용한 투과장치로 얻어졌는데 기체흐름 장치, 멤브레인 셀, 기체투과 측정 장치 등으로 구성되어 있고, 항온 시스템을 설치하여 기체와 분리막이 실험 조건으로 일정하게 유지되도록 하였다. 데이터는 이 장치와 연결된 컴퓨터에 의해 투과 곡선과 압력곡선을 얻어 자동적으로 계산되어 얻어진다. 유입된 기체가 투과하는 막의 유효면적은 14.7 cm<sup>2</sup>이고, 지름은 4.9 cm이다. 기체투과 실험은 4 kgf/cm<sup>2</sup>, 30°C 조건에서 행하였다. 그리고 사용된 복합막의 두께는 약 35 μm이었다.

각 기체들의 투과도(permeability)는 다음 계산식에 의해서 계산되어진다.

$$P_i = \frac{l}{A\Delta p} \frac{dV_i}{dt} \quad (1)$$

여기에서  $i$ 는 투과기체이고,  $V_i$ 는 막을 통해 투과된 기체의 부피(cm<sup>3</sup>, STP),  $l$ 은 막 두께(cm),  $A$ 은 막의 유효면적(cm<sup>2</sup>),  $t$ 는 투과 시간(s),  $\Delta p$ 는 막 상부와 하부간의 압력차(cmHg)이다.

선택도(selectivity)는 다음 식에 의해 얻어진다.

$$\alpha_{i/j} = \frac{P_i}{P_j} \quad (2)$$

여기에서  $\alpha_{i/j}$ 는 기체  $j$ 에 대한 기체  $i$ 의 기체투과도 값의 비이다.

## 2.4. 분석 및 측정

FT-IR 분석은 Brucker사(독일) Vertex 70을 이용하여 film 상태로 400~4,000 cm<sup>-1</sup> 범위에서 실험하였고, XRD 분석은 Philips사(네덜란드) xpert system (1.2 kW,  $2\theta = 5^\circ \sim 35^\circ$ )을 이용하였다. 열중량분석(TGA)의 경우는 TA Instruments사(미국) DSC 2010을 사용하여 50~800°C 범위에서 scanning rate를 10 °C/min로 하여 무게손실을 측정하였다. chitosan-HNT 복합막의 단면구조는 JEOL사(일본) JSM-5600LV SEM을 이용하여 가속전압 10 kV, 배율 8.0 × 10<sup>3</sup>와 1.5 × 10<sup>4</sup>배로 관찰하였다. 기체투과 측정은 SeptraTek사(국산) VPA-601로 측정하였다.

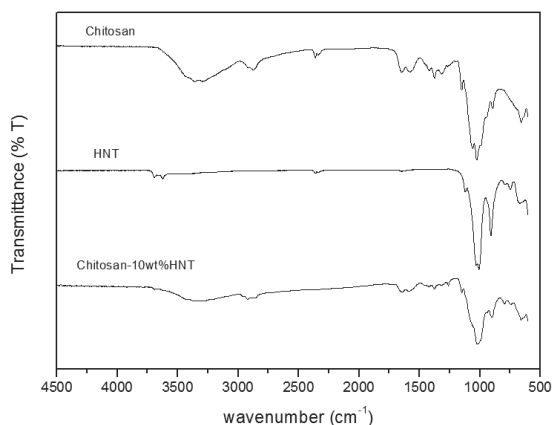


Fig. 2. FT-IR spectra of chitosan, HNT, and chitosan-HNT composite membrane.

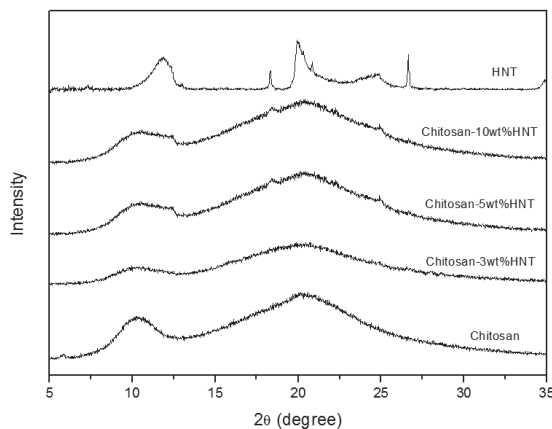


Fig 3. XRD patterns of chitosan, HNT, and chitosan-HNT composite membranes.

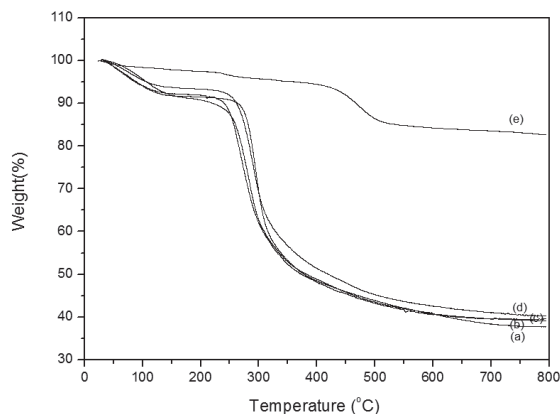


Fig 4. TGA curves of HNT, chitosan, and chitosan-HNT composites at a constant heating rate of 10 °C/min. (a) chitosan (b) chitosan-HNT 3 wt% (c) chitosan-HNT 5 wt% (d) chitosan-HNT 10 wt% (e) HNT.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 복합막의 구조와 특성

Fig. 2는 chitosan, HNT 그리고 chitosan-HNT 복합막 중에 대표적인 것의 FT-IR 분석결과를 나타낸 것이다. Fig. 2에서 보면 chitosan의 IR spectrum은 3100  $\text{cm}^{-1}$  ~ 3500  $\text{cm}^{-1}$ 에서 broad한 OH group의 stretching vibration 피이크가 나타나고 있고, 2875  $\text{cm}^{-1}$ 에서  $-\text{CH}_3$ 의 C-H 결합에 의한 피이크, 1649  $\text{cm}^{-1}$ 와 1578  $\text{cm}^{-1}$ 에서 amide group (C = O-NHR)의 C = O 결합에 의한 피이크가 나타났다. 그리고 1151  $\text{cm}^{-1}$ 에서 CO의 asymmetric vibration 피이크와 1375  $\text{cm}^{-1}$ 에서 methylene group ( $-\text{CH}_2-$ )의 bending vibration에 의한 피이크가 나타났다.

HNT nanotube의 IR spectrum에서는 910  $\text{cm}^{-1}$ 에서 O-H deformation, 1030  $\text{cm}^{-1}$ 에서 Si-O stretching, 3622  $\text{cm}^{-1}$ 과 3694  $\text{cm}^{-1}$ 에서 O-H stretching peak가 나타나고 있다. 그리고 chitosan-HNT 10 wt% 복합막에서는 전체적으로 chitosan에서 보이는 peak들이 나타나고 있고, HNT에 의한 peak가 3600  $\text{cm}^{-1}$  부근, 1030  $\text{cm}^{-1}$ , 910  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나고 있어 chitosan 내에 HNT의 존재를 확인할 수 있었고, chitosan과 HNT 사이에 수소결합이 이루어져 있을 것으로 생각된다[6].

Fig. 3은 chitosan, HNT 그리고 chitosan-HNT 복합막들의 X-ray diffraction(XRD)분석결과를  $2\theta = 5^\circ \sim 35^\circ$ 의 범위에서 나타낸 것이다. Fig. 3에서 보면 HNT는 sharp한 특징적인 피이크들과 broad한 피이크가 함께 나타나고 있고, chitosan은  $2\theta = 8^\circ \sim 12^\circ$ 와  $2\theta = 16^\circ \sim 25^\circ$ 의 부근에서 broad한 피이크가 나타났다. HNT의 broad한 피이크는 작은 결정크기와 낮은 결정화도 때문인 것으로 생각된다[26].

그리고 chitosan-HNT 3 wt% 복합막에서는 chitosan 단일막보다 피이크의 세기가 약간 감소되었는데 이는 chitosan 내에 HNT의 도입으로 입체효과와 분자사이의 수소결합에 의하여 chitosan 사슬들의 배열을 방해하여 chitosan의 결정성이 감소되었고, 이러한 현상은 기체 투과 특성에 영향을 줄 것이라 생각된다[5,20]. L. H. Li 등이 발표한 보고에서도 chitosan에 ZnO 입자가 소량 첨가되었을 때는 chitosan 구조 내의 결합들이 약해지고 ZnO와의 새로운 수소결합이 생성되면서 chitosan의 결정성이 감소하고 고분자 사슬의 유연성이 증가하나 chitosan에 일정량 이상 ZnO가 첨가되면 오히려 결

**Table 1.** Thermal Decomposition Temperature and Char Yield at 800°C

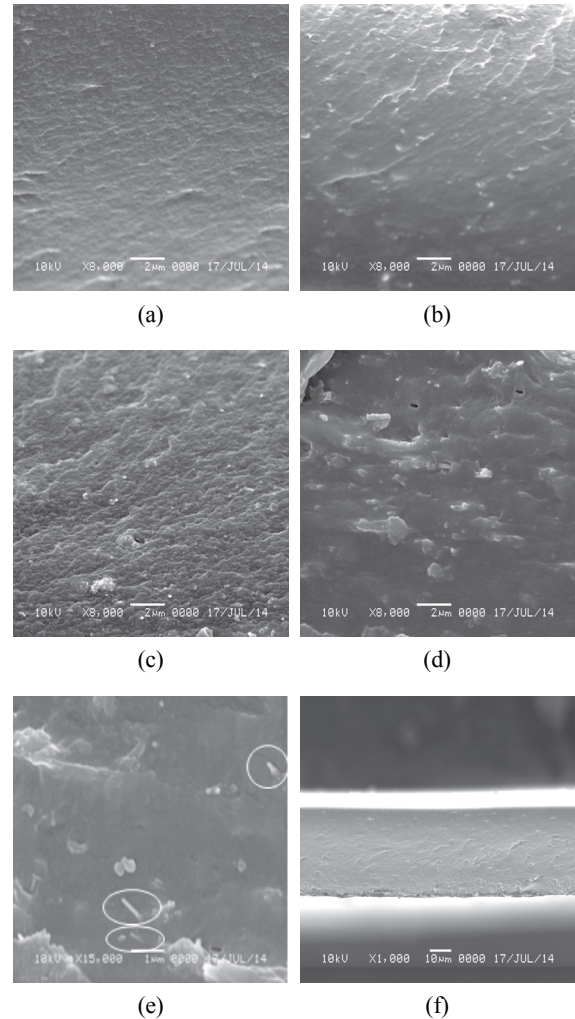
Sample	T <sub>50</sub> (°C)	Remained weight(%)
Chitosan	378	38.0
Chitosan-HNT 3 wt%	373	39.0
Chitosan-HNT 5 wt%	382	39.5
Chitosan-HNT 10 wt%	420	40.5

T<sub>50</sub> : Degradation temperature of 50% weight loss.

정성이 증가하여 깨지기 쉬운 막이 된다고 보고하였다 [5]. HNT 함량이 5 wt% 가해진 chitosan-HNT 복합막에서는  $2\theta = 18.5^\circ$ 와  $2\theta = 24.9^\circ$ 의 위치에서 HNT의 피크가 약하게 관찰되기 시작하였다.

Fig. 4는 chitosan, HNT, chitosan-HNT 복합막들의 TGA 분석결과를 나타낸 것이고, Table 1은 chitosan 단일막과 HNT 함량에 따른 chitosan-HNT 복합막들의 열분해가 중량의 50%가 되는 지점의 온도(T<sub>50</sub>)를 정리한 것이다. 우선 Fig. 4(a)는 chitosan 단일막, Fig. 4(b) ~ (d)는 chitosan-HNT 복합막들이고, Fig. 4(e)는 HNT에 관한 TGA 곡선이다. Fig. 4와 Table 1에서 보면 chitosan 단일막과 chitosan-HNT 3 wt%, chitosan-HNT 5 wt% 복합막들은 중량의 50% 감소되는 위치에서의 온도(T<sub>50</sub>)가 거의 비슷하였지만 Fig. 4(d)의 chitosan-HNT 10 wt% 복합막에서는 시료 중량의 50% 감소되는 지점의 온도(T<sub>50</sub>)가 420°C로 열적 안정성이 다소 향상되었음을 알 수 있었다.

Fig. 5는 chitosan 단일막과 chitosan-HNT 복합막의 단면에 대한 SEM 사진을 나타낸 것이다. Fig. 5(a)는 chitosan 단일막의 사진으로 균질한 형태를 나타내고 있다. Fig. 5(b)~(d)는 chitosan-HNT 복합막으로 chitosan-HNT 3 wt% 복합막에서는 chitosan 내에 HNT가 균일하게 분산되어 있었고, chitosan에 가해지는 HNT 함량이 증가할수록 HNT가 뭉쳐져 응집물의 크기가 약 2~3 μm 정도 되는 것도 관찰되었으며 응집물의 양이 점차 많아지는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 Fig. 5(e)는 chitosan-HNT 10 wt% 복합막에 대해 배율을 달리 하여 확대한 사진으로 HNT의 응집물과 함께 기다란 형태의 HNT nanotube를 관찰할 수 있었다. Fig.



**Fig. 5.** SEM micrographs of cross-section of chitosan and chitosan-HNT membranes. (a) chitosan (b) chitosan-HNT 3 wt% (c) chitosan-HNT 5 wt% (d, e) chitosan-HNT 10 wt% (f) chitosan-HNT 3 wt%.

5(e)는 chitosan-HNT 복합막 중 대표적인 것으로 복합막의 두께는 약 35 μm 정도임을 알 수 있었다.

### 3.2. 복합막의 기체투과 특성

Fig. 6은 chitosan-HNT 복합막에 대해 HNT 함량에 따른 기체들의 투과도를 나타낸 것이다. 일반적으로 수팽윤성(water-swollen) chitosan 막에 비해 완전히 건조한 상태에서의 chitosan 단일막은 dense하고, rigid하며 낮은 기체투과도를 보여 이를 개선하기 위한 연구가 진행되고 있다[4]. 이에 본 실험에서도 chitosan에 HNT를 첨가하여 기체투과도를 향상시키고자 하였다.

Fig. 6에서 보면 HNT의 함량 0~3 wt% 범위에서

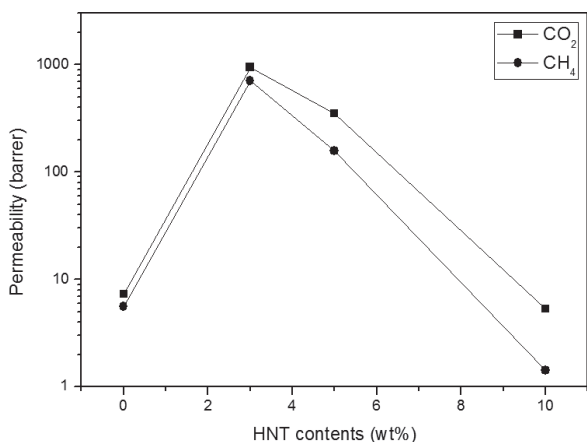


Fig. 6. Permeability of chitosan-HNT membrane as a function of HNT contents.

chitosan-HNT 복합막의 기체투과도는 chitosan 단일막보다 CO<sub>2</sub>와 CH<sub>4</sub> 모두 크게 증가하였고, HNT의 함량 3 wt%~10 wt% 범위에서는 반대로 감소하는 경향을 보였다. chitosan에 가해지는 HNT 함량이 0~3 wt% 범위에서는 chitosan 고분자에 구조적으로 nanotube 형태인 HNT가 균일하게 분산되어 HNT 관 내부로 기체들의 투과가 용이하여 기체투과도가 증가하였고, 또한 Fig. 3에서도 언급했듯이 chitosan-HNT 3 wt% 복합막에서는 chitosan 내에 HNT의 도입으로 chitosan 단일막보다 결정성이 감소되어 기체투과를 향상시키는데 영향을 주었으리라 생각된다. 그러나 3~10 wt% 범위에서는 HNT의 함량이 증가함에 따라 기체들의 투과도는 점차 감소하였고, chitosan에 HNT 함량이 10 wt% 가해지면 chitosan 단일막의 기체투과도보다 적은 값으로 크게 감소됨을 알 수 있었다. H. Sun 등은 chitosan에 zeolite를 가하였을 때 2 wt%~8 wt% 범위에서는 chitosan의 결정성이 약해져 chitosan의 결정성 구조의 파괴로 복합막을 통한 투과 성분의 축진을 가져온다고 하였지만, 그 이상으로 함량이 가해지면 zeolite가 심각하게 응집되어 투과도가 감소한다고 보고하였다[27]. 일반적으로 고분자 내에 무기질이 충전제로 도입되었을 때 서로 친화성이 약한 경우에는 계면에 생긴 공동 형성으로 기체투과도가 증가하나 서로간의 상호작용이 강한 경우에는 고분자 사슬의 분절 운동을 제한시켜 기체투과도를 감소시킨다고 한다[28]. 본 연구에서도 HNT 함량이 3 wt% 이상으로 chitosan에 가해지면 chitosan 고분자 내에 HNT 입자들이 서로 뭉쳐져 관형태의 기체투과 용이성은 줄어들고 오히려 HNT의 응집물

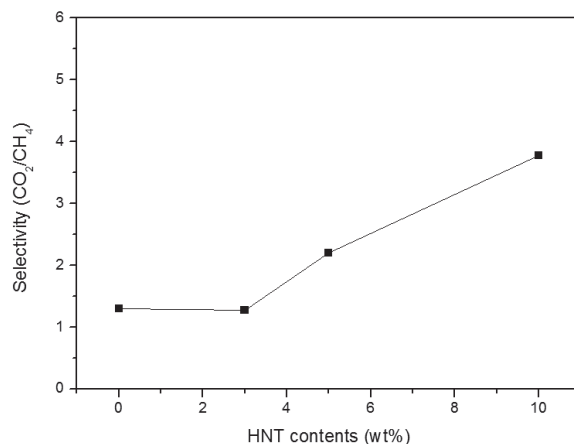


Fig. 7. Selectivity of chitosan-HNT membrane as a function of HNT contents.

들로 인하여 pore-filling 현상이 일어나 자유부피가 감소되며 HNT 입자들과 chitosan 사이의 상호작용이 증가하여 기체투과도가 감소된 것으로 생각된다. T. Li 등이 발표한 보고에서도 고분자에 zeolite 무기물질이 가해졌을 때 기체투과도가 증가하다가 일정량 이상 가해지면 단일 고분자막보다 기체투과도가 낮아지는데 이는 무기입자의 응집과 경직된 고분자 사슬때문인 것으로 보고하였다[29].

그리고 chitosan 단일막에서 보면 CO<sub>2</sub>가 CH<sub>4</sub>보다 상대적으로 높은 투과도를 보이는데 CO<sub>2</sub>는 chitosan의 구조 내에 존재하는 amino 그룹(-NH<sub>2</sub>)과 반응하여 CO<sub>2</sub>의 흡착성질에 영향을 준 것으로 생각된다[4]. 또한 chitosan-HNT 복합막들에서도 전체적으로 응축성 성질이 상대적으로 큰 CO<sub>2</sub>가 CH<sub>4</sub>보다 더 높은 기체투과도를 보였다.

Fig. 7은 chitosan-HNT 복합막에 대해 HNT 함량에 따른 CH<sub>4</sub>에 대한 CO<sub>2</sub>의 선택도(CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>)를 나타낸 것이다. Fig. 7을 보면 HNT 함량 0~3 wt% 범위에서는 HNT 함량이 증가함에 따라 선택도(CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>)가 거의 일정한 값을 보이다가 3~10 wt% 범위에서는 점차 증가하는 경향을 보였다. 앞서 보여준 Fig. 6에서 보면 HNT 함량 0~3 wt% 범위에서는 CO<sub>2</sub>와 CH<sub>4</sub>의 기체투과도가 모두 크게 증가한 영역으로 선택도(CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>)에 있어서 chitosan에 첨가된 HNT의 표면에 존재하는 작용기(-OH)의 영향이 적어 거의 일정한 선택도(CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>)를 보였지만 HNT 함량 3~10 wt% 범위에서는 HNT의 함량이 많아지면서 HNT의 구조상에 존재하는 -OH기와 극성 CO<sub>2</sub> 사이의 상호작용이 더욱 활발히 일어나 chi-

tosan-HNT 복합막으로의 CO<sub>2</sub>의 용해 선택성이 상대적으로 크게 작용하여 선택도(CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>)가 증가하였다고 생각된다. H. W. Yoon 등에 의하면 고분자에 가해진 개질된 CNT는 carboxyl group이 존재하여 N<sub>2</sub>에 대한 CO<sub>2</sub>의 선택도가 증가하였다고 보고하였다[30]. 그리고 Figs. 6과 7에서 보면 본 연구의 chitosan 단일막은 dry chitosan 막으로 A. Ito 등[12]에 의해 발표된 swollen chitosan 막(P<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 약 60 barrer, S (CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>) = 약 28) 보다 낮은 기체투과도와 선택도 값을 보였는데 이는 투과기체의 습도가 기체투과도에 상당한 영향을 주어 chitosan 막이 투과기체 내에 포함된 수증기에 의해 팽윤되었을 때보다 건조한 상태에서 낮은 CO<sub>2</sub>의 기체투과도를 보였다고 생각한다[4,10,12]. 그리고 L.A. El-Azzami 등[10]에 의하면 dry chitosan 단일막에서는 선택도(CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)는 약 24로 A. Ito 등[12]이 발표한 선택도(CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)는 약 70보다 낮은 값을 보이는데 이것은 dry chitosan보다 swollen chitosan 막이 CO<sub>2</sub>에 더 높은 용해성을 보였기 때문으로 생각되고, 이러한 이유로 본 연구 결과에서도 swollen chitosan 막보다 낮은 선택도(CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>)를 보였으리라 생각된다. 그리고 HNT 함량 3~10 wt% 범위에서는 기체투과도와 선택도 사이의 양립관계(trade-off relationship)가 이루어지고 있음을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 chitosan에 HNT의 함량을 0, 3, 5, 10 wt%로 달리하여 chitosan-HNT 복합막을 제조하였다. 그리고 제조된 복합막을 통하여 물리·화학적 특성과 CO<sub>2</sub>와 CH<sub>4</sub>의 기체투과도와 선택도를 연구하여 본 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. FT-IR 분석 결과 chitosan-HNT 복합막은 1649, 1578, 1151 1375 cm<sup>-1</sup>에서 chitosan의 특징적인 피이크들이 나타났고, 3600 cm<sup>-1</sup> 부근, 1030, 910 cm<sup>-1</sup>에서 HNT에 의한 피이크들이 나타났다.

2. XRD 분석 결과 chitosan-HNT 3 wt% 복합막에서는 HNT의 피이크들이 나타나지 않았고, chitosan 단일막보다 결정성 세기가 감소되었다. chitosan-HNT 5 wt% 복합막에서는 HNT의 피이크들이 약하게 관찰되었다.

3. TGA 분석 결과에서는 chitosan-HNT 10 wt% 복

합막은 chitosan 단일막보다 열적 안정성이 향상되었다.

4. 기체투과 실험에서는 HNT 함량이 0~3 wt% 범위에서 HNT의 함량이 증가할수록 CO<sub>2</sub>와 CH<sub>4</sub>의 기체투과도는 모두 크게 증가하였고, 3~10 wt% 범위에서는 점차 감소하는 경향을 보였다.

5. 선택도(CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>)는 HNT 함량 0~10 wt% 범위에서 약 1.3~3.8로 증가되었다.

#### 감 사

이 논문은 상명대학교 2014년도 교내연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### Reference

1. B. O. Jung, S. J. Chung, T. S. Chung, Y. M. Lee, K. S. Choi, J. J. Kim, and S. H. Han, "Graft copolymerization of chitosan and mono(2-methacryloyl oxyethyl) acid phosphate and its anti-fungal effect", *J. Korean Ind. & Eng. Chem.*, **9(6)**, 935 (1998).
2. W. S. Cha, J. S. Kim, B. S. Cho, and C. K. Kim, "A study on the adsorption of heavy metals by chitosan obtained from shrimp shell", *J. Korean Ind. & Eng. Chem.*, **9(4)**, 504 (1998).
3. H. C. Koh, J. S. Park, M. A. Jeong, H. Y. Hwang, Y. T. Hong, S. Y. Ha, and S. Y. Nam, "Preparation and gas permeation properties of biodegradable polymer/layered silicate nanocomposite membranes", *Desalination*, **233**, 201 (2008).
4. S. Xiao, X. Feng, and R. Y. M. Huang, "Trimesoyl chloride crosslinked chitosan membranes for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation and pervaporation dehydration of isopropanol", *J. Membr. Sci.*, **306**, 36 (2007).
5. L. H. Li, J. C. Deng, H. R. Deng, Z. L. Liu, and L. Xin, "Synthesis and characterization of chitosan/ZnO nanoparticle composite", *Carbohydr. Res.*, **345**, 994 (2010).
6. R. T. D. Silva, P. Pasbakhsh, K. L. Goh, S. P. Chai, and H. Ismail, "Physico-chemical character-

- isation of chitosan/halloysite composite membranes”, *Polym. Test.*, **32**, 265 (2013).
7. M. Darder, M. Colilla, and E. Ruiz-Hitzky, “Biopolymer-clay nanocomposites based on chitosan intercalated in montmorillonite”, *Chem. Mater.*, **15**, 3774 (2003).
  8. J. S. Park, J. W. Rhim, B. G. Park, S. H. Kong, and S. Y. Nam, “Preparation and gas barrier properties of chitosan/clay nanocomposite film”, *Membrane Journal*, **15**(3), 247 (2005).
  9. Y. J. Yuk and K. H. Youm, “Affinity filtration chromatography of proteins by chitosan and chitin membranes: 1. Preparation and characterization of porous affinity membranes”, *Membrane Journal*, **16**(1), 39 (2006).
  10. L. A. El-Azzami and E. A. Grulke, “Dual mode model for mixed gas permeation of CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, and N<sub>2</sub> through a dry chitosan membrane”, *J. Polym. Sci. B-Polym. Phys.*, **45**, 2620 (2007).
  11. L. A. El-Azzami and E. A. Grulke, “Carbon dioxide separation from hydrogen and nitrogen by fixed facilitated transport in swollen chitosan membranes”, *J. Membr. Sci.*, **323**, 225 (2008).
  12. A. Ito, M. Sato, and T. Anma, “Permeability of CO<sub>2</sub> through chitosan membrane swollen by water vapor in feed gas”, *Die Angew. Makromol. Chem.*, **248**, 85 (1997).
  13. Y. Liu, S. Yu, H. Wu, Y. Li, S. Wang, Z. Tian, and Z. Jiang, “High permeability hydrogel membranes of chitosan/polyether-block-amide blends for CO<sub>2</sub> separation”, *J. Membr. Sci.*, **469**, 198 (2014).
  14. S. I. Hong, J. H. Lee, H. J. Bae, S. Y. Koo, H. S. Lee, J. H. Choi, D. H. Kim, S. H. Park, and H. J. Park, “Effect of shear rate on structural, mechanical, and barrier properties of chitosan/montmorillonite nanocomposite film”, *J. Applied Polymer Sci.*, **119**, 2742 (2011).
  15. C. Tang, L. Xiang, J. Su, K. Wang, C. Yang, Q. Zhang, and Q. Fu, “Largely improved tensile properties of chitosan film via unique synergistic reinforcing effect of carbon nanotube and clay”, *J. Phys. Chem. B.*, **112**, 3876 (2008).
  16. S. F. Wang, L. Shen, W. D. Zhang, and Y. J. Tong, “Preparation and mechanical properties of chitosan/carbon nanotubes composites”, *Biomacromolecules*, **6**, 3067 (2005).
  17. C. Paluszkiwicz, E. Stodolak, M. Hasik, and M. Blazewicz, “FT-IR study of montmorillonite-chitosan nanocomposite materials”, *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, **79**, 784 (2011).
  18. Y. Xie, P. R. Chang, S. Wang, J. Yu, and X. Ma, “Preparation and properties of halloysite nanotubes/plasticized *Dioscorea opposita* Thunb. starch composites”, *Carbohydrate Polymers*, **83**, 186 (2011).
  19. B. Lecouvet, J. G. Gutierrez, M. Slavons, and C. Bailly, “Structure-property relationships in polyamide 12/halloysite nanotube nanocomposites”, *Polym. Degrad. Stab.*, **96**, 226 (2011).
  20. M. Du, B. Cuo, X. Cai, Z. Jia, M. Liu, and D. Jia, “Morphology and properties of halloysite nanotubes reinforced polypropylene nanocomposites”, *e-Polymers*, **130**, 1 (2008).
  21. Y. He, W. Kong, W. Wang, T. Liu, Y. Liu, Q. Gong, and J. Gao, “Modified natural halloysite/potato starch composite films”, *Carbohydrate Polymers*, **87**, 2706 (2012).
  22. H. Ismail, P. Pasbakhsh, M. N. Ahmad Fauzi, and A. Abu Bakar, “Morphological, thermal and tensile properties of halloysite nanotubes filled ethylene propylene diene monomer (EPDM) nanocomposites”, *Polym. Test.*, **27**, 841 (2008).
  23. S. A. Hashemifard, A. F. Ismail, and T. Matsuura, “Mixed matrix membrane incorporated with large pore size halloysite nanotubes(HNT) as filler for gas separation: Experimental”, *J. Colloid Interface Sci.*, **359**, 359 (2011).
  24. A. F. Ismail, S. A. Hashemifard, and T. Matsuura, “Facilitated transport effect of Ag<sup>+</sup> ion exchanged halloysite nanotubes on the performance of polyetherimide mixed matrix membrane for gas separation”, *J. Membr. Sci.*, **379**, 378 (2011).
  25. R. S. Murali, M. Padaki, T. Matsuura, M. S. Abdullah, and A. F. Ismail, “Polyaniline in situ



- modified halloysite nanotubes incorporated asymmetric mixed matrix membrane for gas separation”, *Sep. Purif. Technol.*, **132**, 187 (2014).
26. S. Yang, P. Zong, J. Hu, G. Sheng, Q. Wang, and X. Wang, “Fabrication of  $\beta$ -cyclodextrin conjugated magnetic HNT/iron oxide composite for high-efficient decontamination of U(VI)”, *Chem. Eng. J.*, **214**, 376 (2013).
27. H. Sun, L. Lu, X. Chen, and Z. Jiang, “Surface-modified zeolite-filled chitosan membranes for pervaporation dehydration ethanol”, *Appl. Surf. Sci.*, **254**, 5367 (2008).
28. S. W. Hwang, Y. C. Chung, B. C. Chun, and S. J. Lee, “Gas permeability of polyethylene films containing zeolite powder”, *Polymer(Korea)*, **28**(5), 374 (2004).
29. T. Li, Y. Pan, K. V. Peinemann, and Z. Lai, “Carbon dioxide selective mixed matrix composite membrane containing ZIF-7 nano-fillers”, *J. Membr. Sci.*, **425**, 235 (2013).
30. H. W. Yoon, H. D. Lee, and H. B. Park, “Gas transport behavior of modified carbon nanotubes/hydrogel composite membranes”, *Membrane Journal*, **23**(5), 375 (2013).