

Chitosan/Pebax 복합 막에 의한 기체투과 특성

김 선 희 · 홍 세 령^{*,†}

상명대학교 화공신소재, *상명대학교 교양대학
(2017년 7월 12일 접수, 2017년 8월 22일 수정, 2017년 8월 23일 채택)

Gas Permeation Characteristics by Chitosan/Pebax Composite Membranes

Sun Hee Kim and Se Ryeong Hong^{*,†}

Department of Industrial Chemistry, Sang Myung University, Seoul 03016, Korea

*College of General Studies, Sang Myung University, Seoul 03016, Korea

(Received July 12, 2017, Revised August 22, 2017, Accepted August 23, 2017)

요 약: Chitosan과 Pebax[poly(ether-block-amide)]의 mass ratio를 1 : 1, 1 : 2, 1 : 10, 1 : 30으로 하여 Chitosan/Pebax 복합 막을 제조하였다. 기체투과 실험은 압력 6 kgf/cm² 하에서 35, 45, 65°C로 온도를 달리하여 진행되었고, Chitosan/Pebax 복합 막에 대한 N₂와 CO₂의 기체투과도와 선택도(CO₂/N₂) 등을 조사하였다. N₂와 CO₂의 투과기체에 대해 Chitosan에 가해지는 Pebax의 함량이 증가할수록 N₂와 CO₂의 기체투과도는 모두 증가하였다. 선택도(CO₂/N₂)는 Chitosan/Pebax 복합 막에서 6.9~44.3의 값을 가지며, Pebax의 함량이 증가할수록 그리고 온도가 낮을수록 큰 값을 보였다.

Abstract: Chitosan/Pebax composite membranes were prepared with 1 : 1, 1 : 2, 1 : 10, 1 : 30 mass ratio of pebax and chitosan. Gas permeation test were carried out under pressure 6 kgf/cm², 35, 45°C and 65°C at different temperatures. The gas permeability and selectivity (CO₂/N₂) of N₂ and CO₂ for the Chitosan/Pebax composite membranes were investigated. As the amount of Pebax added to chitosan was increased the gas permeability of both N₂ and CO₂ increased. The selectivity (CO₂/N₂) was 6.9~44.3 in the Chitosan/Pebax composite membranes. With the increase of contents of Pebax and the decrease of temperature, the selectivity (CO₂/N₂) increased.

Keywords: Chitosan, Pebax, CO₂/N₂, Permeability

1. 서 론

현재의 심각한 환경오염을 비롯하여 여러 가지 문제들을 야기하고 있는 석유 기반으로 한 고분자는 내구성과 생물학적 안정성으로 오랜 기간 동안 널리 이용되었다. 그러나 미분해로 인해 환경오염이 큰 문제점으로 대두되면서 분해성 플라스틱에 대한 사회적 요구가 급속히 요구되고 있다. 이에 Chitosan은 물이나 토양 속의 미생물에 의해 가수분해 될 수 있는 생분해성 고분자 종류로 오늘날의 자원고갈과 환경오염이라는 문제에 직면하고 있는 시점에 유용한 자원으로 재활용될 수 있는 천연 고

분자 물질일 것이다. 그러나 이러한 생분해성 고분자의 경우는 분해가 시작되면 기계적 물성이 급격히 저하되므로 이를 개선하기 위하여 공중합체의 합성과 더불어 블렌드, 플라즈마 개질 등 다양한 연구가 이루어지고 있다. 특히 블렌드 방법은 비분해성 고분자 또는 분해성 고분자와의 블렌드 방법으로 진행될 수 있다. 비분해성 고분자로는 poly(vinyl acetate), poly(methyl methacrylate), poly(vinyl phenol) 등이 있고, 분해성 고분자로는 PCL, PLA, cellulose ester 등이 사용되어 연구되고 있다[1-3]. 특히 제조 공정상에서 이산화탄소를 저감할 수 있는 PHA[poly(hydroxy alkanate)]나 PLA[poly(lactide)]에

[†]Corresponding author(e-mail: selhong@smu.ac.kr, <http://orcid.org/0000-0002-1653-2170>)

대한 산업적 응용을 위한 노력이 활발히 이루어지고 있는 상황이다[4].

Chitosan[poly(2-amino-2-deoxy-D-glucose)]은 계와 새우의 껍질, 곤충류의 표피, 대합, 굴 등의 조개류, 오징어의 뼈 등에서 1차 추출돼 얻어진 키틴을 고온의 조건과 강알칼리 처리를 통해 아세트알 아미노기가 탈 아세트알화하여 얻어진 천연고분자 물질이다. 구조적으로는 수산기(-OH)와 화학적으로 반응성이 좋은 아민기(-NH₂)를 가지므로 매우 친수성이 높고, 아민기는 쉽게 양이온화(NH₃⁺)하여, 음이온을 띠는 다른 고분자나 산들과 콤플렉스를 형성할 수 있어 여러 가지 기능성 소재로 제조되어 진다고 한다[5-7]. Chitosan의 원료인 키틴은 거의 무한하게 자연으로부터 얻을 수 있기에 Chitosan을 보다 다양하고 유효하게 이용하느냐가 또한 중요한 과제일 것이다. Chitosan의 용도는 건강보조식품, 향균·항곰팡이제, 식품의 선도 보존제, 화장품 유향제 또는 보습제, 중금속 흡착제, 치과·안과용 소재나 수술용 보합사와 같은 의료용 재료, 의약품의 원료와 같은 의약품 분야, 섬유분야 등에 사용된다[8]. 이외에 Chitosan을 분리 막으로도 이용할 수 있는데 키토산의 수산기와 아미노기로 인한 친수성 성질과 CO₂와의 상호작용으로 인하여 swollen chitosan 막 또는 dry chitosan 막 등의 CO₂ 분리 막으로 연구되어지고 있다. L. A. El-Azzami 등은 swollen chitosan 막과 dry chitosan 막에 대해, A. Ito 등은 투과기체 내에 수증기를 도입하여 swollen chitosan 막으로부터의 CO₂ 분리특성을 보고하였다[9-11]. J. S. Park 등은 chitosan에 clay를 함량별로 첨가하여 N₂의 기체투과성을 알아보았고[12], M. Kurek 등은 polyethylene 필름 위에 Chitosan을 코팅하여 CO₂와 O₂의 분리특성을 알아보았다[13]. Chitosan 막을 이용하여 기체 투과도와 상대습도에 관한 연구도 보고되었고[14], PDMS와 키토산을 이용하여 graft copolymer를 제조하고 그 특성에 대해 분석하였다[15]. Chitosan-cellulose와 polycaprolactone의 생분해 필름으로 O₂, CO₂, N₂ 기체투과에 대한 온도 의존성을 연구한 보고도 있다[16]. 그러나 분리 막을 위해 chitosan을 제막하는 과정은 용이하나 낮은 기계적 강도와 열적 안정성, gas barrier 성질들로 인하여 Chitosan을 사용하여 널리 응용하는데 한계를 가지고 있다[17,18]. 이에 chitosan에 silica, hydroxyapatite, calcium phosphate, carbon nanotube, 개질된 몬모릴로나이트 등의 무기 충전물을 첨가하여 Chitosan 분리 막의 물성을 강화시키는 연구가 보

고되었다[19,20].

특히 혼합기체로부터 CO₂를 분리하는 것은 온실기체 문제 해결과 천연가스 분리 등 산업분야에서 상당히 중요하다. 이에 보다 효과적으로 CO₂를 분리하기 위해서 고분자 분리 막을 사용하는데 적은 에너지, 쉬운 작동법, 낮은 유지비용 등의 장점이 있다. Chitosan은 생분해성 성질을 가지며 무한하게 자연에서 얻을 수 있고, 구조 내 수산기와 아민기가 있어 CO₂ 분리에 적합한 고분자이다. 그러나 일반적으로 Chitosan을 CO₂ 분리 막으로 사용할 때는 보고된 논문들[10,11,13,14]과 같이 높은 투과선택성을 위해 swollen Chitosan을 사용해야 하는 등의 실험조건이 필요하다. 따라서 dry Chitosan을 유지하면서 투과선택성과 물리적 특성을 향상시키기 위한 연구도 함께 진행되어야 할 것이다.

키토산과 함께 블렌드 방법으로 이용 가능한 Pebax[poly(ether-block-amide)]는 열가소성 탄성체로서 단단하고 견고한 polyamide와 부드럽고 유연한 polyether로 구성되어 있는데 amide 부분의 우수한 기계적 특성과 ether 부분의 유연성을 동시에 나타내기 때문에 활용도가 높다. Pebax를 분리 막 소재로 이용할 경우 Pebax의 amide 부분은 우수한 기계적 특성과 선택도를 갖게 하고, ether 부분은 높은 투과도를 제공할 수 있다. 최근 Pebax를 사용하여 기체투과에 관한 연구가 활발히 진행되고 있는데 Pebax에 PDMS나 4A zeolite, NaX zeolite를 도입하여 CO₂ 등에 대한 기체 투과특성에 대해 연구한 보고도 있다[21-23]. 그리고 Pebax에 MCNT를 혼합하여 만든 나노 복합 막을 이용한 기체투과 연구도 진행되었다[24]. 또한 TEOS와 Pebax를 혼합하여 만든 분리 막을 통한 CO₂와 CH₄의 기체투과특성에 관한 연구도 보고되었다[25].

본 연구에는 친환경적이고, 친수성 용매에 용해되는 고분자인 Chitosan을 기본 고분자막으로 하여 Chitosan 막의 안정성을 높이고, Chitosan의 자유부피를 증가시켜 기체 투과성을 향상시키며 또한 Chitosan 고분자 용액에 잘 용해될 수 있고, 높은 CO₂ 투과도를 갖는 소재로 알려진 Pebax를 첨가하여 Chitosan/Pebax 복합 막을 제조하였다. 그리고 복합 막에 대한 FT-IR, TGA 분석과 N₂와 CO₂에 대한 기체투과 특성을 알아보았다.

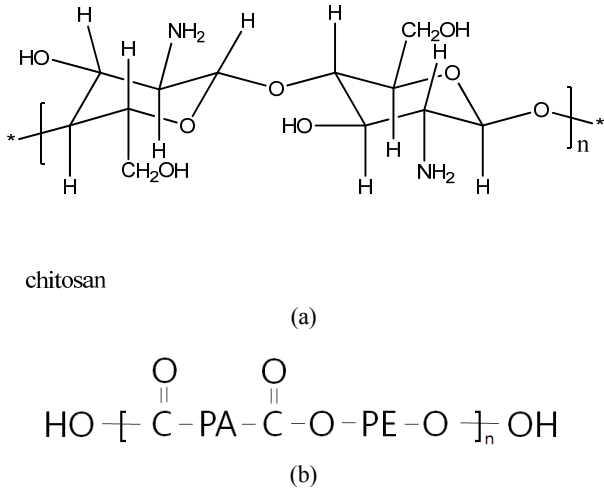


Fig. 1. Structure of (a) Chitosan (b) Pebax[poly(ether-block-amide)]. PA is a polyamide block and PE is a poly-ether block.

2. 실험

2.1. 재료 및 시약

실험에 사용한 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 초 순수장치로 처리한 정제수를 사용하였다. Pebax 1657 (ether block 60%)은 Arkema사(프랑스)의 pellet 형태를 사용하였다. Pebax 1657을 용해시키는데 사용된 용매인 ethanol (C₂H₅OH)은 대한과학(국산)의 순도 95.0%를 구입하여 사용하였다. 사용된 투과기체는 N₂, CO₂이고 99.99% 순도를 갖는다. Fig. 1은 Chitosan과 Pebax의 구조를 나타낸 것이다.

2.2. Chitosan/Pebax 복합 막의 제조

2.2.1. Chitosan 단일 막 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/Pebax 복합 막 제조

복합 막은 Chitosan과 Pebax의 mass ratio가 1 : 1, 1 : 2, 1 : 10, 1 : 30으로 Chitosan에 대한 Pebax의 함량이 점차 증가하도록 제조하였다.

먼저 Chitosan 2 g에 2 v/v%의 acetic acid 수용액을 가하여 20시간 교반한다. 다른 플라스크에 Chitosan에 대한 함량 비율을 달리하여 얻은 Pebax를 넣고 H₂O/EtOH 수용액을 가하여 10시간 교반한다. 각 용액을 혼합하여 24시간 교반하고 이 용액 15 g을 직경 8.5 cm의 petri dish에 넣고 실온에서 하루 건조시킨다. 40°C 진공 오븐에서 이틀 건조시킨 후 petri dish에서 막을 떼어낸다.

2.3. 분석기기

FT-IR 분석은 Brucker사(독일) Vertex 70을 이용하여 film 상태로 400~4,000 cm⁻¹ 범위에서 실험하였고, 열중량분석(TGA)의 경우는 TA Instruments사(미국) DSC 2010을 사용하여 50~800°C 범위에서 scanning rate를 10 °C/min로 하여 무게손실을 측정하였다. 기체투과 측정은 SepraTek사(국산) VPA-601로 측정하였다.

2.4. 기체투과 실험

기체투과 실험은 6 kgf/cm²의 조건하에서 35, 45, 65°C의 온도별로 진행하여 온도에 따른 N₂와 CO₂의 기체투과도와 선택도(CO₂/N₂)의 특성을 살펴보았다. 기체투과 실험에 사용된 장치는 기체흐름 장치, 멤브레인 셀, 기체투과 측정 장치 등으로 이루어져 있으며 기체투과 측정은 연속 흐름법을 사용하였다. 사용된 MFM은 1000 SCCM의 용량을 가지고 있으며 데이터는 이 장치와 연결된 컴퓨터에 의해 두 개의 투과 transient 곡선, 즉 투과곡선, 압력곡선을 얻어 자동적으로 계산되어 얻어진다. 유입된 기체가 투과하는 막의 유효면적은 14.7 cm²이고 지름은 4.9 cm이다.

각 기체들의 투과도는 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(cm³, STP), l 은 막 두께(cm), A 은 막의 유효면적(cm²), t 는 투과 시간(s), ΔP 는 막 상부와 하부

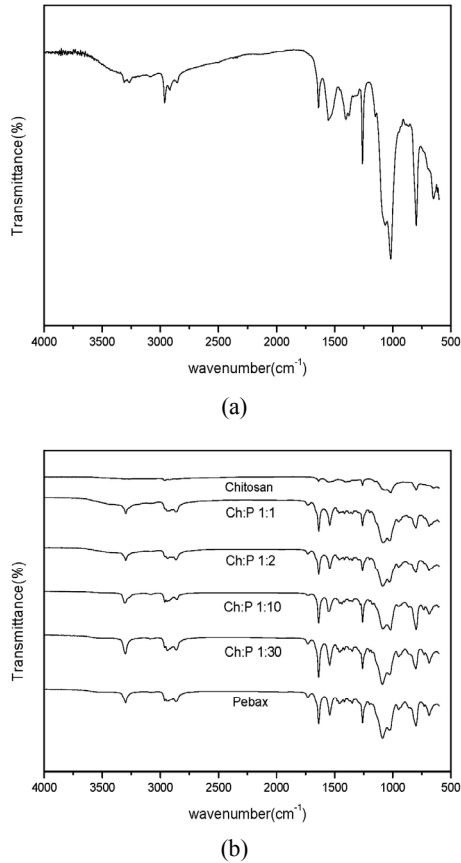


Fig. 2. FT-IR spectra of (a) Chitosan and (b) Chitosan/Pebax composite membranes.

간의 압력차(cmHg)이다.

선택도는 다음 식에 의해 얻어진다.

$$\alpha_{i/j} = \frac{P_i}{P_j} = \left(\frac{S_i}{S_j}\right) \left(\frac{D_i}{D_j}\right) \quad (2)$$

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

3. 결과 및 고찰

3.1. 복합 막의 구조와 특성

Fig. 2(a)와 (b)는 Chitosan과 Chitosan에 가해지는 Pebax 함량에 따른 Chitosan/Pebax 복합 막의 FT-IR 분석 결과를 나타낸 것이다. Fig. 2(a)에서 보면 Chitosan은 3100 cm⁻¹~3500 cm⁻¹에서 broad한 OH group의 stretching vibration 피이크가 나타나고 있고, N-H의

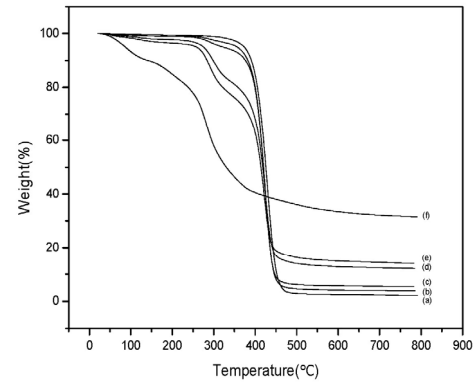


Fig. 3. TGA curves of Chitosan and Chitosan/Pebax composites at a constant heating rate of 10 °C/min. (a) Pebax (b) Ch : P = 1 : 1 (c) Ch : P = 1 : 2 (d) Ch : P = 1 : 10 (e) Ch : P = 1 : 30 (f) Chitosan.

bending vibration과 C-H stretching vibration 피이크가 각각 1550 cm⁻¹과 1410 cm⁻¹에서 나타났다.

Fig. 2(b)의 Chitosan/Pebax 복합 막에서는 Pebax에 관한 특징적인 피이크들이 나타나고 있는데 Pebax의 ether의 C-O-C group의 stretching vibration에 해당하는 피이크가 1100 cm⁻¹에서 나타나고 있고, H-N-C=O group에 의한 stretching vibration 피이크가 1640 cm⁻¹에서 나타나고 있으며[23] Chitosan에 Pebax의 함량이 많아지면서 Pebax의 특징적인 피이크의 세기는 점차 커졌다.

Fig. 3은 Chitosan과 Chitosan/Pebax 복합 막의 TGA 분석 결과를 나타낸 것인데 Fig. 3(a)는 Pebax의 것이고, (b)~(e)는 Chitosan/Pebax, (f)는 Chitosan의 TGA 곡선이다. 우선 열분해가 시작되어 중량의 5%가 손실되는 지점의 온도(T₅)는 Chitosan은 85°C이다. Chitosan/Pebax 복합 막에서는 혼합 비율에 따라서 다른 곡선을 나타내고 있는데 Chitosan/Pebax 복합 막들에서 중량의 5%가 손실되는 지점의 온도(T₅)는 Ch : P = 1 : 1 복합 막은 258°C, Ch : P = 1 : 2 복합 막은 270°C, Ch : P = 1 : 10 복합 막은 322°C, Ch : P = 1 : 30 복합 막은 357°C로 Chitosan에 Pebax의 함량을 증가시키면 5%의 중량감소가 일어나는 온도(T₅)는 점차 높아졌다. 그리고 Chitosan의 50%의 중량 감소는 335°C 부근에서 나타나는데 Chitosan에 Pebax를 첨가하면 400°C 이상에서 50%의 중량감소가 일어나 복합 막에서의 50%의 중량감소가 일어나는 온도(T₅₀) 또한 높아졌다. 따라서 Chitosan/Pebax 복합 막들은 Chitosan 단일 막보다 모두 열적 안정성이 향상되었고, 이는 Chitosan 보다 더 높은 온도에

Table 1. Thermal Decomposition Temperature of Chitosan/Pebax Membranes

Sample	T ₅ (°C)	T ₅₀ (°C)
Chitosan	85	335
Ch : P = 1 : 1	258	415
Ch : P = 1 : 2	270	420
Ch : P = 1 : 10	322	422
Ch : P = 1 : 30	357	423
Pebax	373	428

T₅, T₅₀ : Degradation temperature of 5% and 50% weight loss.

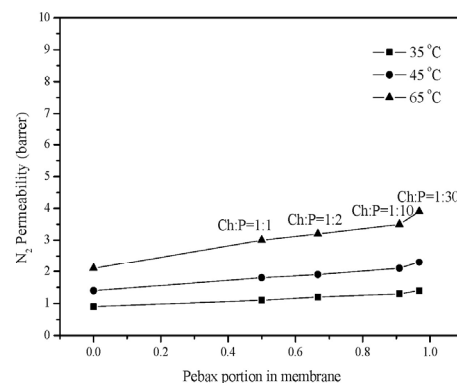
서 분해온도를 가지는 Pebax 때문일 것이다.

3.2. 복합 막의 기체투과 특성

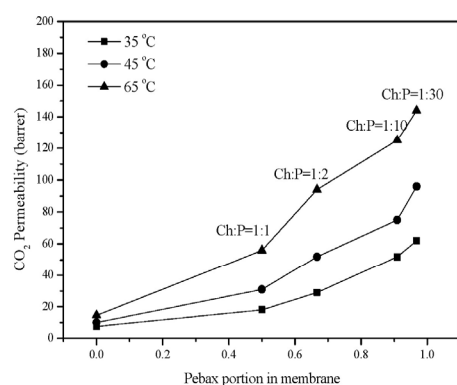
Chitosan/Pebax 복합 막의 N₂와 CO₂에 대한 기체투과 특성을 알아보기 위하여 투과 셀 내에 복합 막을 부착하고 6 kgf/cm²과 30, 45, 65°C의 온도조건에서 기체투과 실험을 하였다.

Fig. 4(a)와 (b)는 온도별로 Chitosan/Pebax 복합 막의 Pebax 함량에 따른 N₂와 CO₂에 대한 기체투과도를 나타낸 것이다. Fig. 4에서 보면 Chitosan에 가해지는 Pebax 함량이 증가할수록 N₂와 CO₂의 기체투과도가 모두 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 Chitosan에 Pebax의 함량이 많아지면 Chitosan의 자유부피가 점차 증가하고 그 결과 기체투과도가 증가한 것으로 생각된다. Chitosan에 Pebax가 첨가되면서 Pebax의 rigid한 polyamide 부분은 Chitosan의 조밀한 사슬들의 결합을 방해하여 고분자 사슬 사이의 거리를 증가시키고, Pebax의 부드러운 rubbery한 부분은 고분자 사슬 유동성을 향상시켜 결국 고분자 내의 자유부피를 증가시키는데 기여하고 이로 인해 더 많은 기체가 투과되는데 영향을 준 것으로 생각되어진다.

그리고 복합 막에서 전체적인 기체투과도 값이 N₂보다 CO₂가 더 높은 값을 갖는다. 두 기체의 kinetic diameter는 N₂와 CO₂가 각각 3.64, 3.3 Å으로 분리막 내에서 기체의 확산은 기체 분자의 크기와 단면 형태가 관련되어 있다. 또한 N₂와 CO₂의 임계온도는 각각 126.2 K과 304.2 K로 CO₂는 응축성 기체이다. 이러한 성질과 더불어 Chitosan의 구조 내에 hydroxyl 그룹과 amine 그룹이 존재하여 응축성 기체인 CO₂와의 친화성으로 용해도가 증가하고 N₂보다 kinetic diameter가 작아 이는 CO₂ 기체투과도 증가에 영향을 준 것으로 생



(a)



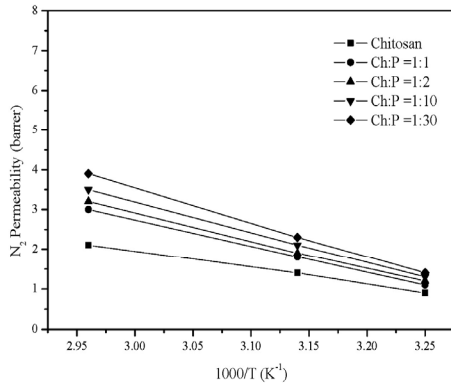
(b)

Fig. 4. Permeability of Chitosan/Pebax membrane as a function of Pebax contents.

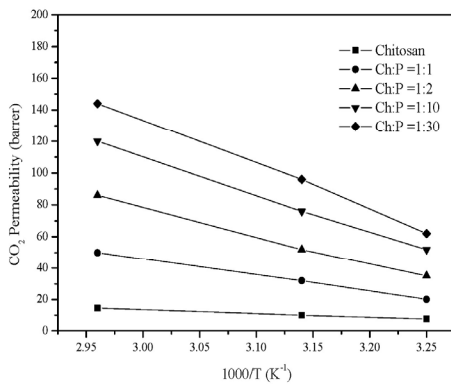
각된다.

그리고 N₂와 CO₂의 전체적인 기체투과도 경향을 살펴보면 Chitosan에 대한 Pebax 함량이 증가함에 따라 N₂의 기체투과도는 각 온도에서 완만하게 증가하는 반면에 CO₂의 경우는 Pebax의 함량이 증가할수록 CO₂의 기체투과도 증가폭이 급격하게 커지는데 35°C에서는 7.5 barrer에서 62 barrer로, 45°C에서는 10 barrer에서 96 barrer로, 65°C에서는 14.5 barrer에서 144 barrer로 Chitosan 단일 막보다 Ch : P = 1 : 30 복합 막은 각 온도에서 각각 8.3, 9.6, 9.9배 기체투과도가 향상되어 CO₂는 N₂보다 상대적으로 Pebax의 첨가에 따른 영향을 많이 받았다.

Fig. 5(a)와 (b)는 온도에 따른 N₂와 CO₂의 기체투과도를 도시한 것으로 복합 막들은 온도가 높아질수록 전체적으로 N₂와 CO₂의 기체투과도가 점차 높은 값을 보이고 있다. 그리고 N₂와 CO₂ 모두 35°C 보다 상대적으로 높은 65°C에서 복합 막들 사이에서의 기체투과도



(a)



(b)

Fig. 5. Temperature dependence of permeability through Chitosan/Pebax composite membranes.

값의 차이가 컸고, 온도에 따른 기체투과도 증가율은 Ch : P = 1 : 30 복합 막에서 가장 큰 값을 보였다.

Fig. 6과 Fig. 7은 복합 막에서의 CO₂의 확산도(D)와 용해도(S)를 나타낸 것이다. Fig. 6과 Fig. 7에서 보면 같은 분리 막에서는 온도가 증가하면 확산도(D)는 증가하지만, 용해도(S)는 점차 감소하는 현상을 나타낸다. 앞서 Fig. 5에서 같은 복합 막에서 온도가 증가함에 따라 CO₂의 기체투과도가 증가하였는데 이러한 기체투과도 증가는 CO₂의 용해도(S) 감소에도 불구하고 확산도(D)가 크게 증가한바 막 내로의 확산도(D) 영향이 크게 작용한 것으로 생각되어진다.

그리고 Fig. 6와 Fig. 7에서 보면 Chitosan/Pebax 복합 막들의 확산도(D)는 온도가 증가함에 따라 크게 증가하였는데 반하여 용해도(S)는 완만히 감소하며 감소율이 크지 않았다. 이것은 Chitosan에 Pebax가 첨가되면서 Pebax의 확산도(D)와 용해도(S)의 영향을 받은 것으로 생각되는데 M. M. Rahman 등은 Pebax를 기반으

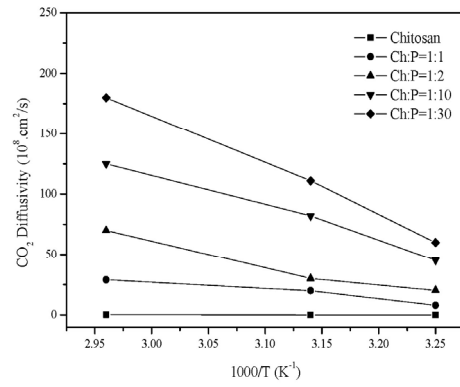


Fig. 6. CO₂ Diffusivity of permeation gases in Chitosan/Pebax membranes.

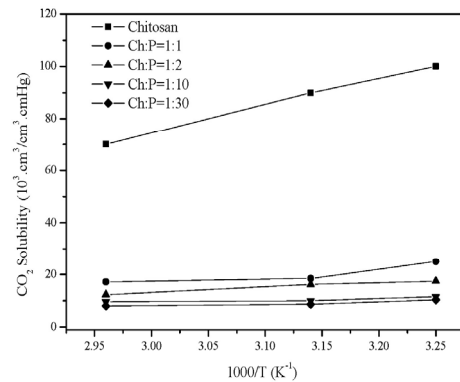


Fig. 7. CO₂ Solubility of permeation gases in Chitosan/Pebax membranes.

로 한 복합 막들에서 CO₂의 확산도(D)는 온도증가에 따라 급격히 증가하였으나 용해도(S)는 감소함을 보고하였다[26].

또한 같은 온도에서 Chitosan에 Pebax의 함량이 증가함에 따라 막 내로의 CO₂의 확산도(D)는 증가하는데 이는 앞서 설명하였듯이 Chitosan에 Pebax의 함량이 증가함에 따라 자유부피 증가 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 8은 Chitosan/Pebax 복합 막에 대해 온도에 따른 CO₂의 기체투과도와 선택도(CO₂/N₂) 그리고 Robeson upper bound[27]를 함께 나타낸 것이다. 각 온도에서 Chitosan에 가해지는 Pebax의 함량이 점점 높아질수록 선택도(CO₂/N₂)는 증가하는 경향을 보이고 있다.

이것은 Chitosan에 Pebax가 첨가되면서 고분자 내의 자유부피가 증가하고, CO₂의 기체투과 용이성으로 인해 더 투과성이 좋아 선택도(CO₂/N₂)가 증가되었다고 생각된다. 그러나 Chitosan에 Pebax가 증가하면서 선택도(CO₂/N₂)의 증가율은 점차 낮아져 일정 이상의 자유

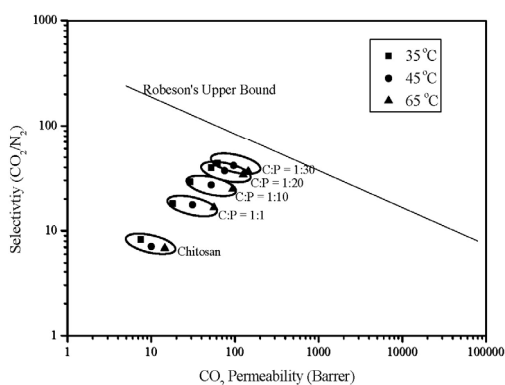


Fig. 8. Ideal selectivity vs CO_2 permeability in Chitosan/Pebax membranes as a function of Pebax contents in comparison with the Robeson's upper bound.

부피 증가는 반대로 선택도(CO_2/N_2)의 증가율을 감소시킬 수 있다고 생각한다.

그리고 온도가 높아질수록 선택도(CO_2/N_2)가 다소 낮아지는 경향을 보이고 있는데 이는 Fig. 5에서와 같이 N_2 는 온도 증가에 대한 N_2 기체투과도 증가율이 크지만 CO_2 는 N_2 보다 온도 증가에 따른 CO_2 기체투과도 증가율이 상대적으로 낮았기에 온도가 증가하면서 선택도(CO_2/N_2)가 낮아지는 이유일 것이라 생각된다. R. D. Rahrjo 등이 발표한 보고[28] 또는 M. M. Rahman 등이 발표한 보고[26]에 의하면 PDMS나 Pebax와 같은 고분자 막은 CO_2 와 같은 응축성 기체에 대해 온도가 증가하면 용해성이 감소되고, 기체투과도에 영향을 미쳐 결국 선택도가 감소된다고 하였다. 본 연구에서는 Fig. 8에서 전체적으로 볼 때 복합 막들은 모두 각 온도에서 Chitosan 단일 막보다는 선택도(CO_2/N_2)가 증가되었는데 35°C에서는 8.3~44.3으로, 45°C에서는 7.1~41.7으로, 65 °C에서는 6.9~36.9로 Chitosan에 Pebax의 함량이 증가할수록 선택도(CO_2/N_2)가 향상되었고, 같은 분리 막에서는 온도가 증가하면 CO_2 의 기체투과도는 증가하고 선택도(CO_2/N_2)는 다소 감소하였다. 그리고 각 온도에서는 Chitosan에 가해지는 Pebax의 함량이 증가할수록 점점 Robeson upper bound에 가까워지고, 복합 막들 중 Ch : P = 1 : 30 분리막이 35°C에서 가장 높은 선택도(CO_2/N_2) 44.3 값을 보이면서 다른 복합 막들에 비해 Robeson upper bound에 가장 근접했음을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 Chitosan과 Pebax의 mass ratio를 1 : 1, 1 : 2, 1 : 10, 1 : 30으로 하여 Chitosan/Pebax 복합 막을 제조하였고, 이 복합 막을 통하여 물리·화학적 특성과 N_2 와 CO_2 의 기체투과 특성을 알아본 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. FT-IR 분석 결과 Chitosan/Pebax 복합 막에서는 Chitosan과 Pebax의 특징적인 피이크들이 잘 나타나고 있으며 Chitosan에 Pebax의 함량이 많아지면서 Pebax의 특징적인 피이크의 세기는 점차 커졌다.

2. TGA 분석 결과에서는 Pebax 함량에 따른 Chitosan/Pebax 복합 막들에서 Chitosan에 Pebax의 함량을 증가시키면 T_5 와 T_{50} 은 점차 높아져 Chitosan/Pebax 복합 막들은 Chitosan 보다 모두 열적안정성이 향상되었다.

3. 기체투과 실험에서는 Chitosan에 Pebax의 함량이 증가할수록 N_2 와 CO_2 의 기체투과도는 모두 증가하였고, N_2 에 비해 CO_2 의 경우 기체투과도가 크게 증가하였다. 온도가 증가하면 기체투과도와 선택도(N_2/CO_2)는 점차 증가하고, 전체적으로 복합 막에서의 선택도(N_2/CO_2)는 6.9~44.3의 값을 보였다.

감 사

이 논문은 상명대학교 2017년도 교내연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

Reference

1. J. H. Kim, "Photodegradability of blends of polystyrene and vinyl ketone polymers", *Clean Technology*, **4**, 54 (1998).
2. C. S. Ha and W. J. Cho, "Miscibility, properties and biodegradability of microbial polyester-containing blends", *Prog. Polym. Sci.*, **27**, 759 (2002).
3. T. H. Abou-Aiad, "Morphology and dielectric properties of polyhydroxybutyrate (PHB)/Poly(methylmethacrylate) blends with some antimicrobial applications", *Polym. Plast. Techno. Eng.*, **46**, 435 (2007).
4. W. K. Lee, "Carbon dioxide-reducible bio-

- degradable polymers”, *Clean Technology*, **17**, 191 (2011).
5. M. Darder, M. Colilla, and E. Ruiz-Hitzky, “Biopolymer-clay nanocomposites based on chitosan intercalated in montmorillonite”, *Chem. Mater.*, **15**, 3774 (2003).
 6. 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”, *Membr. J.*, **15**, 247 (2005).
 7. 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”, *Membr. J.*, **16**, 39 (2006).
 8. S. P. Lee, S. W. Kim, E. S. Sohn, and J. S. Kang, “Technology trend analysis of chitosan”, *J. Chitin Chitosan*, **8**, 193 (2003).
 9. L. A. El-Azzami and E. A. Grulke, “Dual mode model for mixed gas permeation of CO₂, H₂, and N₂ through a dry chitosan membrane”, *J. Polym. Sci. B-Polym. Phys.*, **45**, 2620 (2007).
 10. 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).
 11. A. Ito, M. Sato, and T. Anma, “Permeability of CO₂ through chitosan membrane swollen by water vapor in feed gas”, *Die Angew. Makromol. Chem.*, **248**, 85 (1997).
 12. 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”, *Membr. J.*, **15**, 247 (2005).
 13. M. Kurek, M. Sctar, A. Voilley, K. Galic, and F. Debeaufort, “Barrier properties of chitosan coated polyethylene”, *J. Membr. Sci.*, **403-404**, 162 (2012).
 14. S. Despond, E. Espuche, and A. Domard, “Water sorption and permeation in chitosan films: Relation between gas permeability and relative humidity”, *J. Polym. Sci.*, **39**, 3114 (2001).
 15. D. K. Kweon, “Preparation and characteristics of chitosan-g-PDMS copolymer”, *Polym. Bull.*, **41**, 645 (1998).
 16. Y. Makino and T. Hirata, “Modified atmosphere packaging of fresh produce with a biodegradable laminate of chitosan-cellulose and polycaprolactone”, *Postharvest Biol. Technol.*, **10**, 247 (1997).
 17. 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. Appl. Polym. Sci.*, **119**, 2742 (2011).
 18. 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).
 19. 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).
 20. C. Paluszkiwicz, E. Stodolak, M. Hasik, and M. Blazewicz, “FT-IR study of montmorillonite-chitosan nanocomposite materials”, *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, **79**, 784 (2011).
 21. H. B. Kim, M. W. Lee, W. K. Lee, and S. H. Lee, “Permeation properties of single gases (N₂, O₂, SF₆, CH₄) through PDMS and PEBAX membranes”, *Membr. J.*, **22**, 201 (2012).
 22. R. S. Muralia, A. F. Ismailb, M. A. Rahmanb, and S. Sridhara, “Mixed matrix membranes of Pebax-1657 loaded with 4A zeolite for gaseous separations”, *Sep. Purif. Technol.*, **129**, 1 (2014).
 23. K. Zarshenas, A. Raisi, and A. Aroujalian, “Mixed matrix membranes of nano-zeolite NaX/poly(ether-block-amide) for gas separation applications”, *J. Membr. Sci.*, **510**, 270 (2016).
 24. R. S. Murali, S. Sridhar, T. Sankarshana, and Y. V. L. Ravikumar, “Gas permeation behavior of Pebax-1657 nanocomposite membrane incorporated with multiwalled carbon nanotubes”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**, 6530 (2010).

25. H. J. Kim, "Gas permeation properties of carbon dioxide and methane for PEBATM/TEOS hybrid membranes", *Korean Chem. Eng. Res.*, **49**, 460 (2011).
26. M. M. Rahman, S. Shishatskiy, C. Abetz, P. Georgopoulos, S. Neumann, M. M. Khan, V. Filiz, and V. Abetz, "Influence of temperature upon properties of tailor-made PEBA^X MH 1657 nano-composite membranes for post-combustion CO₂ capture", *J. Membr. Sci.*, **469**, 344 (2014).
27. L. M. Robeson, "The upper bound revisited", *J. Membr. Sci.*, **320**, 390 (2008).
28. R. D. Raharjo, B. D. Freeman, D. R. Paul, G. C. Sarti, and E. S. Sanders, "Pure and mixed gas CH₄ and n-C₄H₁₀ permeability and diffusivity in poly(dimethylsiloxane)", *J. Membr. Sci.*, **306**, 75 (2007).