

가소화 저항 향상을 위한 기체분리막 소재 개발 동향

조진희·지원석[†]

전남대학교 고분자융합소재공학부

(2020년 11월 25일 접수, 2020년 12월 18일 수정, 2020년 12월 20일 채택)

Review on Membrane Materials to Improve Plasticization Resistance for Gas Separations

Jin Hui Jo and Won Seok Chi[†]

School of Polymer Science and Engineering, Chonnam National University, 77 Yongbong-ro, Buk-gu, Gwangju, 61186, Republic of Korea

(Received November 25, 2020, Revised December 18, 2020, Accepted December 20, 2020)

요약: 기체분리공정에서 사용되는 분리막은 높은 기체 투과 및 분리성능과 고온·고압 조건에서 높은 안정성을 보여야 한다. 하지만 고분자분리막(특히, 유리상 고분자)은 응축 가능한 기체 분자(예를 들어, CO₂, H₂S, hydrocarbon 등)에 노출되면 고분자 사슬이 부풀어 오르는 가소화 현상을 보여 안정성 측면에서 한계를 보인다. 이러한 가소화 현상은 고압의 복합기체 분리공정에서 선택도를 감소시켜 장기적으로는 고분자분리막이 분리공정에 도입될 수 없는 문제를 가져온다. 이러한 가소화 현상 문제를 해결하기 위해서 분리막 연구자들은 분리막 열처리, 고분자 혼합, 고분자구조의 열적 재배열, 혼합매질분리막 제작, 가교화 방법 등을 통하여 분리막의 가소화 저항을 향상시켰다. 본 총설에서는 고분자 분리막의 가소화 저항의 개념 및 현상에 대해서 알아보고 이를 해결할 수 있는 인자들과 그와 연관된 연구들을 살펴보도록 할 것이다.

Abstract: In the gas separation process, the separation membranes have to not only show high gas transport and selectivity but also exhibit exceptional stability at high temperature and pressure. However, when the polymeric membranes (particularly, glassy polymers) are exposed to the condensable gases (i.e., CO₂, H₂S, hydrocarbon, etc.), the polymer chains are prone to swell, leading to low stability. As a result, the plasticization behavior reduces the gas selectivity in the separation of mixture gases at high pressures and thus results in limited applications to the separation processes. To address these issues, many strategies have been studied such as thermal treatment, polymer blending, thermally rearrangement, mixed-matrix membranes, cross-linking, etc. In this review, we will understand the plasticization behavior and suggest potential methods based on the previously reported studies.

Keywords: gas separations, plasticization resistance, polymer materials, mixed-matrix membranes, cross-linking, thermal treatment

1. 서론

분리막은 분자수준의 크기를 갖는 물질을 효과적으로 분리하는 다면적의 소재이다[1,2]. 복합기체가 기반이 되는 분리공정에서 사용되는 분리막소재가 마주하는 이슈는 크게 두 가지로 나뉜다.

첫 번째는 기체 분리 성능을 나타내는 투과도(양)와

선택도(효율)이다. 하지만 고분자 소재 기반의 분리막은 투과도와 선택도가 Robeson plot에 의해서 역상관관계를 갖기 때문에 기체 분리 성능을 향상시키는데 한계가 존재한다[3](Fig. 1). 이러한 한계를 뛰어넘기 위해서 새로운 분리막 소재를 개발하는 연구가 진행되어 왔다.

두 번째는 기체 분리 안정성을 나타내는 물리적 노화 및 가소화 현상이다. 물리적 노화는 특히 유리상 고분자

[†]Corresponding author(e-mail: wschi@jnu.ac.kr, <http://orcid.org/0000-0002-0422-0495>)

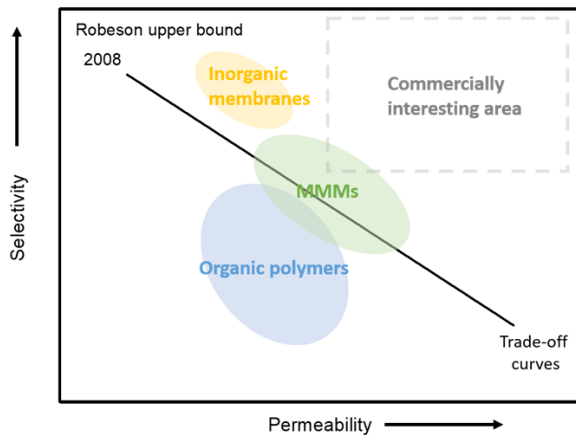


Fig. 1. Trade-off relation between permeability and selectivity of gas separation membranes with 2008 Robeson upper bounds. This Fig. was reproduced with permission from reference 4[4]. Copyright 2017 John Wiley and Sons.

에서 자주 발생된다. 유리상 고분자는 유리 전이 온도 (glass transition temperature, T_g) 이하에서는 고분자 사슬의 움직임이 급격히 감소하여 점성(viscous)이나 탄성 계수(modulus)가 증가하는 현상을 보이는 비평형상태를 보이고 그 이상에서는 액체상과 같은 상태(liquid-like)로 존재하는 평형상태를 보인다[5]. 하지만 대부분의 유리상 고분자는 상온이나 분리 공정 가동 온도에서는 비평형상태를 보이기 때문에 고분자 사슬 사이에 자유 부피(free volume)를 포함하고 있다. 이러한 자유 부피는 시간이 지남에 따라서 고분자 사슬이 점점 평형 상태로 움직이기 때문에 줄어든다[6]. 결국에는 고분자 사슬 사이에 적은 자유 부피 및 기공 사이즈로 인하여 기체 분자 물질 전달 성능이 감소하게 된다. 즉 분리막의 기체 투과도가 감소하게 된다.

정유, 석유 공장이나 천연가스의 처리 등의 다양한 산업에서 분리막의 이용이 증가하고 있으나 공정 중 방출되는 기체들에 CO_2 , H_2S 나 olefin/paraffin과 같은 응축 가능한 hydrocarbon 기체들이 높은 비율로 포함된다 [1]. 이러한 기체들이 공정 과정 중 분리막에 노출될 경우 고분자 재료가 부풀어 오르는 현상을 가소화(plasticization)라고 한다. 가소화가 진행되면 고분자 사슬의 움직임(mobility)과 자유 부피가 증가하여 높은 압력에서 고분자 사슬이 기체 분자를 크기 별로 분리할 수 있는 능력을 잃게 된다[7]. 정유, 석유 공장이나 천연가스 처리 등의 분리공정에서는 높은 분리 성능 및 효율을 유지하는 것이 중요하기 때문에 소량의 응축 기체들로

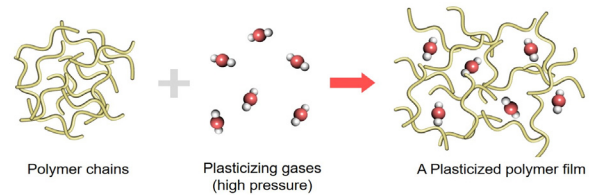


Fig. 2. A schematic illustration for plasticization phenomena.

인한 가소화 현상을 최소화하는 것에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

본 총설에서는 기체분리막 소재 기술 개발을 통하여 가소화 저항을 향상시킬 수 있는 인자들 및 그에 해당하는 연구 동향에 대해서 논한다.

2. 기체분리막의 가소화 현상 개념 및 원리

가소화란 높은 압력의 응축 가능한 기체에 노출되었을 때 고분자가 부풀어 오르는 현상이다. 이러한 고분자 사슬이 부풀어 올라 예측 가능하거나 혹은 그렇지 않은 선택성의 상실을 일으키는 것을 가소화 현상이라고 하며, 시간과 압력의 함수로써 투과도 거동에 의해 설명 가능하다[8,9]. 이는 결과적으로 고분자 사슬 움직임과 자유부피가 증가하게 되어 특히 높은 압력 하에서 결국 고분자의 크기분리 능력(molecular size sieving ability)을 상실하게 된다(Fig. 2). 가소화 현상은 전체 압력(또는 복합기체의 일부 압력)의 증가에 따른 순수한(또는 쉬인) 기체의 투과도의 증가로 확인 가능하다[10]. 이때 투과도가 증가하는 현상을 보이기 위해 필요한 최소한의 압력을 가소화 압력(plasticization pressure)이라고 한다.

고분자매질(polymer matrix)에서 침투제(penetrant)들의 용해성 거동은 막 분리 성능에 크게 영향을 미친다. 침투제들의 높은 흡착 정도는 가소화되기 좋은 경향이 있으며, 보편적으로 이것을 ‘침투제 유도 가소화(penetrant induced plasticization)’라고 한다. 이러한 침투제들은 고분자 사슬의 부분 이동성(segmental mobility)을 향상시키게 되어 유리 전이 온도가 감소되는 결과를 보인다. 특히, 부분 이동성의 증가는 분리되어야 하는 모든 침투제들의 투과 속도를 향상시키게 한다. 투과속도가 ‘빠른’ 침투제들보다 ‘느린’ 것들이 더 영향을 미치기 때문에 가소화 현상은 분리막의 선택도를 감소시킨다[11].

예를 들어, CO_2/CH_4 막분리(membrane separation)는

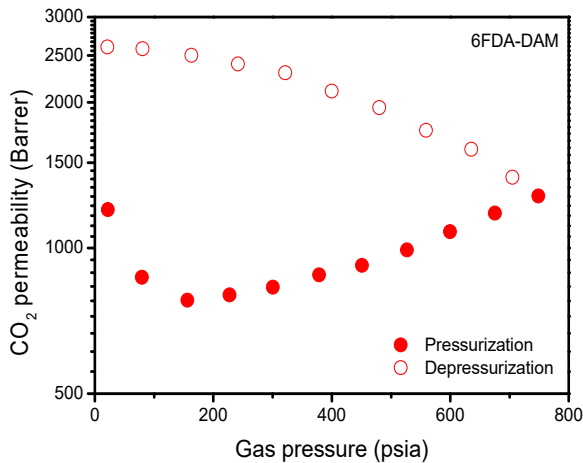


Fig. 3. CO₂ permeabilities as a function of CO₂ gas pressure for a 6FDA-DAM polymeric film at 35°C. Symbol (●) indicates the pressurization from 15 psia to 750 psia. Symbol (○) indicates the depressurization from 750 psia to 15 psia.

CO₂가 가소제로 작용한다. 이때 고분자에서의 CO₂-농도가 자유부피와 부분 이동성을 증가시키기에 충분히 높으면 가소화 현상이 나타난다. 고분자매질이 부풀어 올라 고분자 사슬 사이의 간격은 넓어져서 CH₄의 투과도는 증가하게 되고, 결국 고분자는 선택도가 감소하게 된다[7]. 가소화 현상 관련 그래프에서 총 상부 압력이 증가함에 따라서 기체 투과도가 증가하는 형태의 데이터 결과를 보여주는 것이다(Fig. 3). 그 결과 복합기체 내의 모든 기체 투과도가 증가하기 때문에 복합기체의 선택도는 줄어들게 되는 것이다.

3. 가소화 저항을 향상 시킬 수 있는 인자들

분리막의 선택도 감소를 방지하기 위해서는 가소화 현상이 최소화되어야 한다. 고분자 필름에서 높은 CO₂ 농도는 사슬 패킹(chain packing)을 방해하여 자유 부피를 더 크게 만들고 부분 이동성을 향상시킨다[12]. CO₂ 압력이 증가함에 따라 투과성이 증가하지 않는다는 의미에서의 가소화 현상의 억제는 사슬 유연성(chain flexibility)의 억제를 의미한다[13]. 가소화 저항은 단순히 간단한 농도 한계점이 아닌, 부분 이동성과 연관되어 있다.

3.1. 열처리 기술을 통한 가소화 저항 향상

열처리 기술(heat-treatment)은 가소화 현상을 억제할 수 있는 쉽고 경제적인 후처리 방법으로 주로 Matrimid 중

공사막의 가소화 저항을 증가시키는데 사용된다[14]. 중공사막을 열처리하는 것은 단순히 분리막의 표면을 치밀하게 만드는 것(densification)뿐만 아니라 좀 더 나아가 기공의 구조를 붕괴시키거나 치밀하게 하여 상당한 물질 이동 저항 증가를 유발한다[15]. A. F. Ismail 그룹은 polysulfone 분리막을 열처리 하여 CO₂에 의한 가소화 현상 억제를 확인하였다. 그들의 연구에 따르면 약 140°C에서 열처리를 가했을 때 CO₂에 의한 가소화 현상에 대한 저항이 높아졌음을 알 수 있다[16]. 열처리를 통해 고분자 사슬이 재배열되고 polysulfone 분리막이 더 완벽한 사슬 packing을 갖게 되었기 때문에 가소화 현상이 억제되었다.

G. H. Koops 그룹은 Matrimid® 5218을 이용하여 각각 다른 유리전도온도 이하의 온도에서 열처리를 통해 propane/propylene 복합기체에서 propylene에 대한 가소화를 억제하는 연구를 진행하였다[15]. 열처리를 진행하지 않은 중공사막은 propylene에 의한 가소화 현상이 1 bar 이상일 때 발생하였으나, 약한 열처리(100이나 150°C)를 하였을 때, propylene의 투과도는 3 bar까지 거의 증가하지 않았다[15]. 결과적으로, 약 200°C 이상의 온도(T_g 이하의 온도)에서 열처리를 진행하였을 때 열처리를 하지 않은 중공사막과 비교하였을 때 가소화 현상이 억제되는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 열처리의 결과는 화학적 가교와 연관된 것처럼 보일 수도 있다. 하지만 열처리된 중공사막은 여전히 쉽게 용해되었기 때문에 열처리 효과로 인한 것이라고 결론지을 수 있다.

3.2. 고분자 혼합 기술을 통한 가소화 저항 향상

고분자 혼합(polymer blending)은 단일 고분자에서는 발견될 수 없는 새로운 성질을 나타낸다. 즉, 기존에 존재하는 재료의 성질을 수정할 수 있는 가능성을 지니고 있다. 또한 이러한 가능성을 이용하여 분리막이 특정 분리 성능을 지니도록 할 수 있다. 고분자 혼합은 분리막의 투과도나 선택도를 감소시킴과 동시에 물리적 노화나 가소화를 감소시킬 수 있다. 고분자는 분자 수준에서 섞일 시 각각의 도메인이나 상으로 분리된 형태로 존재한다. 하지만 Matrimid는 polycarbonate (PC), polysulfone (PSF), poly(ether sulfone) (PES), polybenzimidazole (PBI)와 분자 수준에서 섞임을 다양한 선행연구에서 확인할 수 있다. 분자 수준에서 앞에서 나열된 고분자와 Matrimid를 블렌딩 할 경우 단일 유리전이 온도와 광학투과도가 나타나는 것을 관찰함으로써 해당 혼합

물이 단일상으로 섞인 것을 확인할 수 있다[17,18].

Polymer with intrinsic microporosity (PIM)은 분리막 재료에서 유리상 고분자(glassy polymer)로 많은 연구가 이루어지고 있다. Tai-Shung Chung 그룹은 PIM-1과 Torlon의 장점만을 결합시킨 분리막을 제작하기 위해 가수분해 반응으로 카르복실화된 PIM-1(cPIM-1)과 Torlon을 혼합하였다[19]. 순수한 cPIM-1 분리막은 약 20 atm에서 가소화 압력을 보였으나 Torlon/cPIM-1 혼합물은 30 atm까지 가소화 압력을 나타내지 않았다[19]. 이러한 결과는 cPIM-1과 Torlon 사이의 수소결합과 두 고분자 사이의 charge transfer complexes (CTC)의 형성이 고분자 사슬 패키징을 촉진시키고, 부분 자유 부피(fractional free volume; FFV)가 형성되는 것을 억제하였기 때문이다. 결론적으로 CO₂ 환경에서 사슬 유연성을 제한시키는 경직된 Torlon의 혼합에 의해 가소화 저항이 높아지는 결과가 나타났음을 알 수 있다.

M. Wessling 그룹은 Matrimid와 P84 (copolyimide of 3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride and 80% methylphenylene + 20% methylene diamine)를 혼합하여 CO₂/CH₄ 복합 기체에 대한 가소화 저항을 확인하였다[18]. 복합 기체 압력이 증가함에 따라 Matrimid/P84 혼합 고분자의 전체 기체 투과도와 CO₂의 부분 투과도는 증가하지 않음을 확인할 수 있었으며, 이러한 결과는 고분자가 가소화에 대하여 안정화됨을 의미한다.

3.3. 열적 재배열을 통한 가소화 저항 향상

열적으로 재배열된 고분자(thermally rearranged polymer; TR polymer)는 주로 poly(benzoxazole) (PBO)를 기반으로 만들어지며, 높은 온도에서 polyimide (PI) 전구체가 poly(benzoxazole) (PBO)로 변환 결과로 형성된다. 고분자 사슬 배열과 일부 단단한 고분자 사슬 배열을 변형시킴으로써 내부 구조(internal structure)를 변화시킨다. 이로 인해 TR 고분자들은 높은 부분압력의 CO₂와 같은 기체에 대해 높은 가소화 저항을 보인다. TR 고분자로 만들어진 분리막은 복잡한 미세구조로 인해 뛰어난 분리 성능을 보여주며, 기공 크기와 분포를 템플레이트(template) 분자와 열처리 프로토콜의 선택에 의해 조정 가능하다[20]. 실제로, PBO는 열 및 화학적 저항이 존재하는 고분자 종류이기 때문에 다양한 막분리 공정에 적용될 수 있는 고분자 소재이다[21,22]. TR 과정을 통하면 분리막의 경직성이 증가하여 낮은 기계적 강도를 보인다. 하지만, TR PBO와 TR 과정을 진행하

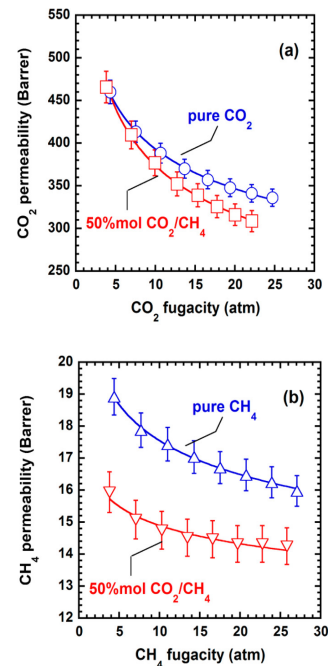


Fig. 4. (a) CO₂ permeabilities using a CO₂ single gas and CO₂/CH₄ (50 : 50) mixture gas, (b) CH₄ permeabilities using a CH₄ single gas and CO₂/CH₄ (50 : 50) mixture gas as a function of a gas fugacity for a TR450-30min film. This Fig. was reproduced with permission from reference 10[10,24]. Copyright 2017 American Chemical Society

지 않은 polyimide(non-TR polyimide)를 혼합한다면 non-TR polyimide가 분리막에 추가적인 유연성을 부여하여 기계적 강도를 증가시킬 수 있다[23].

Y. M. Lee 외 8인은 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)-diphthalic anhydride (6FDA)와 2,2'-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane (bisAPAF)로 합성한 전구체인 PIOFG-1을 300°C에서 450°C 사이에서 열적 재배열 시켜 만든 TR 고분자를 이용한 기체 분리막을 처음 보고하였다. CO₂/CH₄ 분리에서 일반적으로 CO₂가 가소제 역할을 하여 선택도가 감소하게 된다. 하지만, 합성된 TR 고분자로 만든 분리막에서는 CO₂가 15 atm에 이르기까지 80 mol%의 매우 높은 CO₂ 농도에도 불구하고 혼합기체에서의 경쟁적인 수축으로 인한 CH₄와 비교하여 더 큰 CO₂의 투과도의 감소로 인해서 약간의 선택도의 감소만 나타났다. 전체적인 CO₂/CH₄ 혼합기체에서 CO₂의 퓨가시티(fugacity)가 증가함에 따라 불구하고 CO₂와 CH₄의 투과도가 약간 감소하였으나 가소화의 증거가 존재하지 않다, 그러므로, 제작된 TR 고분자 분리막은 CO₂ 부분압력이 약 20 atm에 이르기까지 훌륭한

가소화 저항을 지닌다고 할 수 있다[24].

Benny D. Freeman 그룹은 3,3'-dihydroxy-4,4'-diamino-biphenyl (HAB)와 2,2'-bis-(3,4-dicarboxyphenyl) hexafluoropropane dianhydride (6FDA)를 기반으로 한 HAB-6FDA polyimide 막을 제작한 후 다양한 온도에서 열을 가해 polybenzoxale (BPO)로 변환시켰다[10,25]. 열처리를 진행한 온도가 X일 때의 BPO로 열적 재배열된 고분자를 TR-X라고 할 때, TR350은 36%, TR400은 59%, TR450은 79%만큼 BPO로 열적 재배열되었고, 열처리를 진행한 온도가 증가할수록 polyimide 구조에서 BPO로 변환되는 양이 증가하였다[10,25]. Fig. 4(a)에서는 CO₂의 압력이 25 atm까지 올라갈 동안 가소화 압력이 나타나지 않았으며, 혼합 기체 CO₂ 투과성은 순수한 CO₂ 투과성보다 약간 낮게 나타났다[10,25]. 이러한 현상이 나타난 이유는 CH₄ 기체 분자의 존재가 약간이지만 CO₂ 투과성에 영향을 끼쳤기 때문이다. TR350, TR400, TR450을 비교하였을 때 BPO로 변환된 비율이 높을수록 CO₂ 투과성은 증가하였다. 또한, CH₄ 투과성 그래프에서는 TR350과 TR400에서는 약한 가소화 현상이 나타났지만, TR450에서는 Fig. 4(b)에서 나타난 것과 같이 가소화 현상이 나타나지 않았음을 확인할 수 있었다[10,25]. 이렇듯, 열적 재배열을 통한 고분자의 가교화는 가소화 저항을 높일 수 있다.

3.4. 혼합매질분리막 제작을 통한 가소화 저항 향상

혼합매질분리막(mixed matrix membranes, MMMs)은 고분자 매트릭 안에 다공성의 무기 입자를 분산시켜 제작된 하이브리드막이다. 고분자 매트릭과 무기 입자의 선택 및 조합에 따라서 혼합매질분리막의 성능 및 안정성에 큰 영향을 미친다. 혼합매질분리막에서 무기물 입자는 분리 성능을 향상시키기 위해서 투과도 및 선택도를 증가시켜주는 역할을 한다[26]. 혼합매질분리막에서는 무기물 입자로 인하여 고분자 매트릭 사슬의 움직임이 줄어들고 기체가 투과할 수 있는 높은 표면적의 다공성 경로를 부여한다. 또한, 혼합매질분리막에서 무기물 입자들이 특정 기체들과 상호작용을 하는 경우 선택도가 증가하기도 한다[27]. 혼합매질분리막의 충전재로는 zeolite, silica, metal oxide, carbon nanotube, metal-organic frameworks (MOFs), graphene 등이 사용된다[26]. Fig. 5(a)은 HKUST-1 나노입자의 TEM 이미지를 보여주며 Fig. 5(b)는 이를 이용하여 6FDA-DAM 고분자매질과 함께 제작된 HKUST-1/6FDA-DAM 혼합매질분리막의

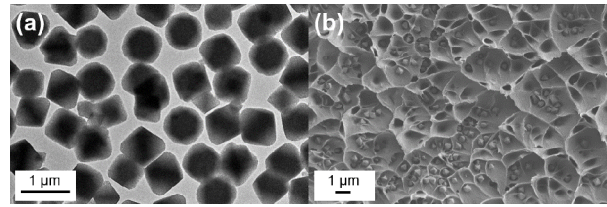


Fig. 5. (a) TEM image of HKUST-1 nanoparticles, (b) cross-sectional SEM images of HKUST-1/6FDA-DAM mixed-matrix membranes.

cross-sectional SEM 이미지를 보여준다.

Tai-Shung Chung 그룹은 PIM-1 고분자에 polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) 나노입자가 첨가된 혼합매질분리막을 제작하여 분리막의 가소화 저항을 향상시켰다[17]. POSS를 첨가하는 것은 일부 자유부피 그리고 CO₂와 POSS 사이의 상호작용을 증가시켜 투과도를 증가시킨다. 또한, 기계적 성질, 열적, 산화적, 그리고 마모 저항을 증가시킨다. POSS를 0.5 wt%만큼 첨가하였을 때 가장 높은 CO₂ 투과도를 보였으며, 이는 고분자 매트릭에 POSS를 첨가하였기 때문에 높은 표면적으로 인하여 자유 부피가 증가하였기 때문이다[17]. 또한 부피가 큰 POSS 케이지는 고분자 사슬의 유동성을 제한하여 투과도가 감소하며 일반적인 선택성과 투과성의 trade-off 관계에 의해 선택도가 감소하는 경향을 보인다. 결론적으로, POSS의 단단한 케이지와 고분자 사슬의 견고화(rigidification)로 인한 기체 확산의 명백한 증가는 가소화와 물질적 노화 억제에 가장 큰 요인으로 작용하였다.

금속유기구조체(metal-organic frameworks, MOFs)는 결정을 보이는 다공성 재료로 금속 이온 또는 클러스터(cluster)가 유기 리간드(organic ligand)와 연결되어 프레임워크를 형성한다. 전이금속 이온과 유기 리간드들의 조합에 따라서 프레임 타입이 결정된다. MOF는 높은 표면적, 제어 가능한 기공, 화학적 기능기, 그리고 특정 기체에 대한 흡착 능력을 쉽게 변형할 수 있기 때문에 효율적인 기계적 및 열역학적 분리가 가능하다[8,28,29]. 특히, 금속유기구조체는 기존의 다공성 소재처럼 무기물 기반이 아니라 유·무기 복합 형태로 존재하기 때문에 고분자 사슬과의 호환성(compatibility)이 높아 혼합매질분리막을 제작하는데 용이하다[30].

Nieck E. Benes 그룹은 6FDA-DAM 고분자 매트릭에 UiO-66 입자를 넣어 35°C에서 CO₂/CH₄ (50 : 50) 혼합기체의 선택도와 투과도를 조사하였다[28]. 혼합매질분

리막에서 UiO-66의 양이 증가할수록 UiO-66의 CO₂ 기체와 높은 상호작용과 부분 자유 부피의 증가로 인해 6FDA-DAM 약 335 Barrer의 CO₂ 투과도를 보여주었다[28]. 높은 CO₂ 농도에서 고분자 사슬의 부풀음과 유동성의 증가로 인해 혼합기체에 포함된 모든 기체들의 투과속도는 증가하였다. 본 연구에서는 압력이 증가함에도 불구하고 CO₂ 투과도 변화가 거의 없었다. 압력의 증가에 따른 CO₂ 투과도의 점진적인 감소는 분리막이 CO₂로 인하여 가소화 현상을 보이지 않음을 의미한다. 이러한 결과로 UiO-66가 6FDA-DAM의 기체투과 및 분리성능을 증가시키며, CO₂로 인한 가소화 현상을 억제시킨다는 것을 확인하였다[28].

Dan Zhao 그룹은 Pebax[®] 1657에 Cu(dhbc)₂(bpy) · H₂O를 혼합하여 혼합매질분리막을 제작하고 높은 압력의 CO₂로 유도되는 가소화 현상에 대해서 연구하였다[31]. 순수한 Pebax[®] 1657 분리막은 CO₂/N₂ 혼합기체의 압력이 증가함에 따라 선택도가 42.7에서 25.5로 급격하게 감소함을 통해 가소화 현상을 관찰하였다[30]. 이는 CO₂의 압력이 더욱 증가할수록 더 많은 CO₂ 기체가 고분자 매트릭스 안으로 흡수되어 고분자를 가소화 시키게 된다. 그 결과, 고분자사슬의 자유 공간과 유동성이 증가되어 N₂ 투과도도 증가된다. 하지만 15% Cu(dhbc)₂(bpy) · H₂O 금속유기구조체 혼합매질분리막에서는 압력을 12 bar까지 증가시키는 동안 N₂ 투과성은 거의 일정한 상태로 CO₂/N₂ 혼합기체 선택도가 65.9에서 73.9로 증가하였다[31]. 이는 고분자의 사슬 유동성과 금속유기구조체 입자에서의 N₂의 운반이 제한되었기 때문이다. 또한, 혼합매질분리막의 CO₂ 흡착 능력의 향상으로 CO₂ 투과도 증가한 것으로 유추할 수 있다. 이러한 현상은 순수한 고분자가 가소화에 의해 투과도 증가를 보이는 것과 비교되며 CO₂에 의한 가소화 현상이 혼합매질분리막에서 약해짐을 의미한다.

또한, 강한 금속유기구조체-고분자 상호작용은 고분자의 사슬의 움직임을 감소시켜 결과적으로 혼합매질분리막의 가소화 저항을 증가시키게 된다. 연구자들은 활성화 상태(120°C에서 48시간 동안 evacuation)중에는 혼합매질분리막 내의 금속유기구조체들의 금속의 불포화된 배위결합 금속 자리(coordinatively unsaturated metal sites)들이 고분자와 금속유기구조체-고분자 상호작용을 하여 CH₄, CO₂, N₂와의 흡착을 방해하는 것을 관찰하였다[31]. 반응하지 않은 금속유기구조체입자는 이러한 흡착을 위한 방해가 부재하기 때문에 혼합매질분리막에

서 강한 금속유기구조체-고분자 상호작용이 존재함을 확인할 수 있었다.

3.5. 가교화를 통한 가소화 저항 향상

분리막 내에서 가교화(cross-linking)를 통하여 유기 기능기들끼리 공유결합하면 고분자 사슬의 이동성을 제한할 수 있다. 이를 통해 기체의 투과도/선택도와 재료의 열화학적 특성에 영향을 줄 수 있다. 또한, 가교화를 통해 가소화 저항을 증가시킬 수 있다. 일반적으로 고분자 분리막에서 기체의 확산은 고분자 사슬의 일시적인 이동성(transient mobility)에 의해서 이루어진다. 가교화를 이용하면 고분자 사슬의 이동성을 제한하여 기체 분자들의 이동을 지연시킬 수 있다. 특히, 지름이 큰 분자일수록 더 큰 영향을 받게 된다. 가교화 방법으로는 화학적 가교화(chemical cross-linking), 열적 가교화(thermal cross-linking), UV 가교화(UV cross-linking) 등이 존재한다.

3.5.1. 화학적 가교화

Tai-Shung Chung 그룹은 상온에서 Matrimid[®] 5218을 10 wt% p-xylenediamine methanol 용액에 특정 시간 동안 담가두어 화학적 가교화를 진행시킨 후 기체 분리성능을 측정하는 연구를 진행하였다[32]. 가교화가 진행되는 동안 Matrimid[®]의 imide작용기들은 amide 작용기로 화학구조가 변하였다. CO₂ 기체 15기압 이상에서 가교화가 진행되지 않은 Matrimid[®] 분리막은 가소화가 진행되어 이상적인 CO₂/CH₄ 선택도보다 낮은 선택도를 보여주었다[32]. 이에 반해 7일 동안 가교화를 진행시킨 Matrimid[®] 분리막의 가소화 압력이 32기압(CO₂ 기체)보다 높아졌다[32]. 비록 완벽하게 가소화를 억제시키기에는 충분하지 않았지만, 화학적 가교화가 고분자 사슬 유동성을 줄여 가소화 현상을 억제시킨다는 것을 알 수 있었다. 32일 동안 가교화를 진행시킨 Matrimid[®] 분리막은 CO₂ 압력을 급격히 증가시키에도 거의 일정한 CO₂ 투과도를 보이는 결과를 얻을 수 있었다. 또한, CO₂/CH₄ 혼합기체 투과도는 순수 기체투과도보다는 감소하였지만 CO₂/CH₄의 복합기체 선택도는 이상적인 선택도보다 더 높은 결과를 보였다. 이러한 결과는 높은 화학적 가교화도로 인하여 매우 경직된 polyimide 구조가 얻어져 가소화 현상이 효과적으로 억제되었기 때문이다.

또한, Tai-Shung Chung 그룹은 상온에서 p-xylenediamine methanol 용매에 6FDA-Durene 필름을 담가 poly-

imide 막의 화학적 가교화를 진행하였다[33]. p-xylenediamine methanol 용매에서 polyimide 필름이 부풀어 오르는 것은 가교화가 진행되기 위한 전제조건이 된다. p-xylenediamine를 2% 6FDA-Durene가 녹은 dichloromethane 용액에 첨가하면 젤 입자가 즉시 나타난다[33]. 이는 p-xylenediamine에서의 amine group과 imide group 사이의 반응이 빠르게 일어나기 때문이다. 용매에 담가 두는 시간이 길어질수록 polyimide의 화학적 가교화가 더 많이 진행되었다. 화학적 가교화가 더 많이 진행될수록 고분자 사슬 간의 사이 공간이 감소되어 사슬 유동성과 자유 부피가 감소하게 된다. 반응을 60분 진행하였을 때 He/N₂의 선택도는 10에서 86으로 증가하였으며, O₂/N₂ 선택도는 4.1에서 5.9로 증가하였다[33]. 하지만, CO₂/N₂ 선택도는 12에서 5.4로 감소하였다[33]. 결과적으로는, He, O₂, N₂, CO₂의 기체 투과도가 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

3.5.2. 열적 가교화

열적 가교화는 열적으로 불안정한 그룹들의 분해가 사슬간의 가교화를 형성하여, 화학적 가교 결합보다 더 안정한 가교결합을 형성하게 된다[33]. Tai-Shung Chung 그룹은 hydroxyl을 포함한 polyimide 전구체를 열변환시켜 crosslinked thermally rearranged polybenzoxazole (C-TR-PBO) 분리막을 제작하였다[34]. Polyimide 전구체는 4,4'-(hexafluoroisopropylidene) di-phthalic anhydride (6FDA), 3,3'-dihydroxybenzidine diamine (HAB), 3,5-diaminobenzoic acid (DABA)의 중축합(polycondensation)을 통해 합성되었다. 합성된 polyimide 전구체들은 먼저 분리막에 추가된 후 열처리를 통해 C-TR-PBO로 변환되었다. DABA와 HAB의 비율이 5 : 5인 C-TR-5-5 분리막의 분리 계수(separation factor)는 증가하는 반면 polyimide 분리막의 분리계수는 감소하였다[34]. 이러한 결과는 carboxylate 그룹들 사이의 열적 가교화 반응으로 인해 생성되는 C-TR-5-5 분리막의 부풀림 공간 방지(anti swelling capacity)에 기인하였다. 그 결과 분리막의 가소화 저항이 크게 증가하였다.

Tonghua Wang 그룹은 고분자 phenolphthalein을 기반으로 한 cardo poly(arylene ether ketone) (PEK-C)를 열적 가교화를 이용하여 만든 PEK-C 분리막으로 CO₂/CH₄ 분리 성능과 가소화 저항을 조사하였다[35]. 일반적으로 PEK-C 분자 사슬에 붙어 있는 부피가 큰 cardo 그

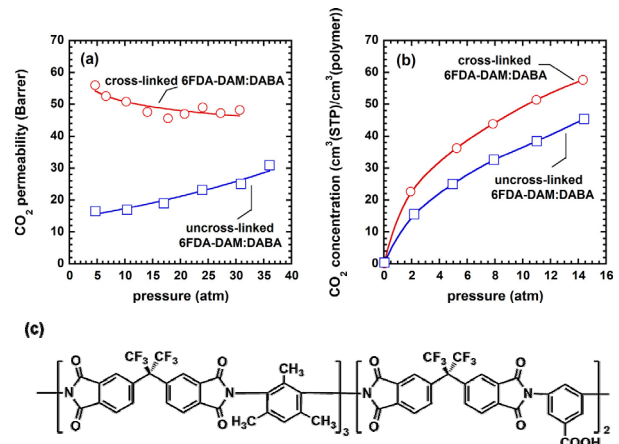


Fig. 6. (a) CO₂ permeabilities, (b) CO₂ adsorptions as a function of pressure for cross-linked (○), uncross-linked (□) 6FDA-DAM:DABA polymeric films. The 6FDA-DAM:DABA polymeric films were cross-linked at 220°C for 24h under vacuum condition. (c) a chemical structure for 6FDA-DAM:DABA. This Fig. was reproduced with permission from reference 10[10,36]. Copyright 2017 American Chemical Society.

룹은 평면 배열로부터 phenylene 일부를 비틀어서 중합체 사슬의 패키징을 방해하고 자유부피를 증가시켜 기체 투과를 유용하게 만든다. 이러한 이유로 PEK-C 중합체 분리막은 2 atm의 매우 낮은 가소화 압력을 보이며 투과성은 압력이 증가함에 따라 증가하는 CO₂에 의해 가소화되기 쉬운 거동을 보인다[35]. 그에 비하여 PEK-C 중합체 분리막을 산화 가교(oxidative cross-linking) 시킨 후 열적 가교(thermal cross-linking)한 TCM-475 중합체 분리막은 3시간 동안 반응을 진행시킨 분리막은 30 atm의 높은 압력 하에서도 가소화 거동을 보이지 않았다[35]. 이러한 현상은 lactone ring이 일련의 반응에 의해 분해되고 중합체 사슬 사이에서 biphenyl bridge들을 형성하여 결과적으로 경직되고 가교화된 네트워크 구조를 형성하였기 때문이다.

W. J. Koros 그룹은 monoesterification을 거친 polyimide를 propanediol monoester cross-linkable (PDMC) 고분자로 명명하였으며, 이 PDMC 고분자를 24시간 동안 220°C에서 가열하여 DABA 단량체에 붙어 있는 monoester pendent group들을 transesterification을 통해 가교화를 진행하였다[10,36]. Fig. 6(a)는 CO₂ 투과도를 450 psia까지 높였을 때의 가교화 된 PDMC 분리막과 가교화 되지 않은 PDMC 분리막의 가소화 저항을 나타낸 것이다[10,36]. CO₂ 압력의 증가에 따른 CO₂ 투과성

의 증가는 가소화 현상과 고분자 매트릭스의 크기와 모양의 감소를 나타낸다. 그래프를 통해 가교화가 되지 않은 PDMC 분리막은 약 150 psia에서 가소화 현상이 나타났으며, 220°C에서 가교화 시킨 PDMC 분리막은 약 450 psia까지 가소화 현상이 나타나지 않음을 확인할 수 있다. 또한 Fig. 6(b)는 급격한 압력 변화에서 가교화된 분리막이 가교화 되지 않은 분리막보다 CO₂의 흡착이 더 빠르게 진행됨을 나타내고 있다[10,36]. 다른 가교화 그룹을 이용한 것과 비교하였을 때, PDMC 분리막을 가교화 시킨 것은 CO₂ 가소화 저항에 더 좋은 결과가 나타났으며, 이러한 결과는 1,3-propanediol의 이용으로 인한 것이다[10,36].

3.5.3. UV 가교화

W. J. Koros 그룹은 carboxylic acid group을 지니고 있어 ethylene glycol과 aluminum acetylacetonate와 고분자 사슬을 가교화 할 수 있는 3,5-diaminobenzoic acid (DABA)를 이용하여 다양한 방식의 가교화가 가능한 6FDA를 기반으로 한 copolyimide를 합성한 후 분리막으로 제작하였다[9]. 그 후 35°C에서 ethylene glycol과 UV 가교화가 된 분리막, 알루미늄과 ionic 가교화가 된 분리막, 가교화를 진행하지 않은 분리막을 준비하여 50 : 50 CO₂/CH₄ 혼합 기체 투과도를 비교하였다[9]. 모든 분리막에서 선택도는 압력이 증가함에 따라 증가하지 않고 감소하였으나, 가교화되지 않은 분리막과 ionically 가교화가 된 분리막들은 각각 160과 220 psia에서 CO₂ 투과도가 급격히 증가하는 것으로 가소화가 진행되었음을 알 수 있었다[9]. 하지만 UV 가교화가 된 분리막은 430 psia까지 가소화가 진행되지 않았음을 확인하였다[9].

4. 결 론

최근 고분자 분리막의 투과 및 분리 성능뿐만 아니라 안정성 측면에서 가소화 저항을 향상시키기 위해서 다양한 소재 및 기술들이 보고되었다. 열처리기술, 고분자 혼합기술, 열적 재배열 기술은, 혼합매질분리막 기술, 가교화 기술은 고분자 사슬을 분자 수준에서 재배열하여서 좀 더 완벽하고 밀도가 높은 고분자 사슬 구조를 형성하도록 하였다. 그 결과, 응축 가능한 기체 분자들에 노출되었을 때 고분자 사슬이 부풀어 오르는 것을 억제하여 높은 가소화 기체 압력에서도 안정적인 가소화 기체 투과를 보여주었다.

최근 분리막 소재에서는 성능의 향상보다도 안정성을 향상시킬 수 있는 전략을 중요하게 여기고 있다. 분리공정에서 높은 안정성을 지니는 분리막 플랫폼을 효과적으로 도입하기 위해서는 본 총설에서 다룬 다양한 소재 및 기술이 적절하게 도입되도록 하여야 한다. 특히, 본 총설에서 설명된 기술들을 더 미세한 분자 수준에서 조절할 수 있도록 하여 하는 기술의 개발이 필요하다. 이를 기반으로 기체 분리막 산업을 발전시킬 수 있도록 가소화 저항 향상을 위한 소재 및 기술 개발 연구가 지속되어야 할 것이다.

Knowledges

This work was supported by the National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Korean Government (MSIP) (NRF-2020R1F1A1075098).

Reference

1. R. W. Baker, "Future directions of membrane gas separation technology", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 1393 (2002).
2. R. W. Baker and B. T. Low, "Gas separation membrane materials: A perspective", *Macromolecules*, **47**, 6999 (2014).
3. L. M. Robeson, "The upper bound revisited", *J. Membr. Sci.*, **320**, 390 (2008).
4. J. Dechnik, J. Gascon, C. J. Doonan, C. Janiak, and C. J. Sumby, "Mixed-matrix membranes", *Angew. Chemie Int. Ed.*, **56**, 9292 (2017).
5. M. R. Tant and G. L. Wilkes, "An overview of the nonequilibrium behavior of polymer glasses", *Polym. Eng. Sci.*, **21**, 874 (1981).
6. B. W. Rowe, B. D. Freeman, and D. R. Paul, "Physical aging of ultrathin glassy polymer films tracked by gas permeability", *Polymer*, **50**, 5565 (2009).
7. A. Bos, I. G. M. Pünt, M. Wessling, and H. Strathmann, "CO₂-induced plasticization phenomena in glassy polymers", *J. Membr. Sci.*, **155**, 67 (1999).
8. J. E. Bachman, Z. P. Smith, T. Li, T. Xu, and J.

- R. Long, "Enhanced ethylene separation and plasticization resistance in polymer membranes incorporating metal-organic framework nanocrystals", *Nat. Mater.*, **15**, 845 (2016).
9. J. D. Wind, C. Staudt-Bickel, D. R. Paul, and W. J. Koros, "The effects of crosslinking chemistry on CO₂ plasticization of polyimide gas separation membranes", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 6139 (2002).
 10. M. Galizia, W. S. Chi, Z. P. Smith, T. C. Merkel, R. W. Baker, and B. D. Freeman, "50th anniversary perspective: Polymers and mixed matrix membranes for gas and vapor separation: A review and prospective opportunities", *Macromolecules*, **50**, 7809 (2017).
 11. S. R. Reijerkerk, K. Nijmeijer, C. P. Ribeiro, B. D. Freeman, and M. Wessling, "On the effects of plasticization in CO₂/light gas separation using polymeric solubility selective membranes", *J. Membr. Sci.*, **367**, 33 (2011).
 12. A. Marcano, K. Fatyeyeva, M. Koun, P. Dubuis, M. Grimme, and S. Marais, "Recent developments in the field of barrier and permeability properties of segmented polyurethane elastomers", *Rev. Chem. Eng.*, **35**, 445 (2019).
 13. A. Bos, I. G. M. Pünt, M. Wessling, and H. Strathmann, "Plasticization-resistant glassy polyimide membranes for CO₂/CO₄ separations", *Sep. Purif. Technol.*, **14**, 27 (1998).
 14. G. Dong, H. Li, and V. Chen, "Plasticization mechanisms and effects of thermal annealing of matrimid hollow fiber membranes for CO₂ removal", *J. Membr. Sci.*, **369**, 206 (2011).
 15. J. J. Krol, M. Boerrigter, and G. H. Koops, "Polyimide hollow fiber gas separation membranes: preparation and the suppression of plasticization in propane/propylene environments", *J. Membr. Sci.*, **184**, 275 (2001).
 16. A. F. Ismail and W. Lorna, "Suppression of plasticization in polysulfone membranes for gas separations by heat-treatment technique", *Sep. Purif. Technol.*, **30**, 37 (2003).
 17. W. F. Yong, K. H. A. Kwek, K. S. Liao, and T. S. Chung, "Suppression of aging and plasticization in highly permeable polymers", *Polymer*, **77**, 377 (2015).
 18. A. Bos, I. Pünt, H. Strathmann, and M. Wessling, "Suppression of gas separation membrane plasticization by homogeneous polymer blending", *AIChE J.*, **47**, 1088 (2001).
 19. W. F. Yong, F. Y. Li, T. S. Chung, and Y. W. Tong, "Molecular interaction, gas transport properties and plasticization behavior of cPIM-1/Torlon blend membranes", *J. Membr. Sci.*, **462**, 119 (2014).
 20. A. Brunetti, M. Cersosimo, G. Dong, K. T. Woo, J. Lee, J. S. Kim, Y. M. Lee, E. Drioli, and G. Barbieri, "In situ restoring of aged thermally rearranged gas separation membranes", *J. Membr. Sci.*, **520**, 671 (2016).
 21. C. A. Scholes, C. P. Ribeiro, S. E. Kentish, and B. D. Freeman, "Thermal rearranged poly(benzoxazole-co-imide) membranes for CO₂ separation", *J. Membr. Sci.*, **450**, 72 (2014).
 22. D. F. Sanders, R. Guo, Z. P. Smith, Q. Liu, K. A. Stevens, J. E. McGrath, D. R. Paul, and B. D. Freeman, "Influence of polyimide precursor synthesis route and ortho-position functional group on thermally rearranged (TR) polymer properties: Conversion and free volume", *Polymer*, **55**, 1636 (2014).
 23. C. A. Scholes, C. P. Ribeiro, S. E. Kentish, and B. D. Freeman, "Thermal rearranged poly(benzoxazole)/polyimide blended membranes for CO₂ separation", *Sep. Purif. Technol.*, **124**, 134 (2014).
 24. H. B. Park, C. H. Jung, Y. M. Lee, A. J. Hill, S. J. Pas, S. T. Mudie, E. Van Wagner, B. D. Freeman, D. J. Cookson, "Polymers with cavities tuned for fast selective transport of small molecules and ions", *Science*, **318**, 254 (2007).
 25. K. L. Gleason, Z. P. Smith, Q. Liu, D. R. Paul, and B. D. Freeman, "Pure- and mixed-gas permeation of CO₂ and CH₄ in thermally rearranged polymers based on 3,3'-dihydroxy-4,4'-diaminobiphenyl (HAB) and 2,2'-bis-(3,4-dicarboxyphenyl) hexafluoropropane dianhydride (6FDA)", *J. Membr. Sci.*, **475**, 204 (2015).
 26. P. S. Goh, A. F. Ismail, S. M. Sanip, B. C. Ng, and

- M. Aziz, "Recent advances of inorganic fillers in mixed matrix membrane for gas separation", *Sep. Purif. Technol.*, **81**(3), 243 (2011).
27. D. Gomes, S. P. Nunes, and K. V. Peinemann, "Membranes for gas separation based on poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)-silica nanocomposites", *J. Membr. Sci.*, **246**(1), 13 (2005).
28. M. Z. Ahmad, T. A. Peters, N. M. Konnertz, T. Visser, C. Téllez, J. Coronas, V. Fila, W. M. de Vos, and N. E. Benes, "High-pressure CO₂/CH₄ separation of Zr-MOFs based mixed matrix membranes", *Sep. Purif. Technol.*, **230**, 115858 (2020).
29. K. K. Gangu, S. Maddila, S. B. Mukkamala, and S. B. Jonnalagadda, "A review on contemporary metal-organic framework materials", *Inorganica Chim. Acta*, **446**, 61 (2016).
30. S. Shahid and K. Nijmeijer, "Performance and plasticization behavior of polymer-MOF membranes for gas separation at elevated pressures", *J. Membr. Sci.*, **470**, 166 (2014).
31. Y. Ying, Y. Cheng, S. B. Peh, G. Liu, B. B. Shah, L. Zhai, and D. Zhao, "Plasticization resistance-enhanced CO₂ separation at elevated pressures by mixed matrix membranes containing flexible metal-organic framework fillers", *J. Membr. Sci.*, **582**, 103 (2019).
32. P. S. Tin, T. S. Chung, Y. Liu, R. Wang, S. L. Liu, and K. P. Pramoda, "Effects of cross-linking modification on gas separation performance of matrimid membranes", *J. Membr. Sci.*, **225**(1), 77 (2003).
33. Y. Liu, R. Wang, and T. S. Chung, "Chemical cross-linking modification of polyimide membranes for gas separation", *J. Membr. Sci.*, **189**(2), 231 (2001).
34. Y. M. Xu, N. L. Le, J. Zuo, and T. S. Chung, "Aromatic polyimide and crosslinked thermally rearranged poly(benzoxazole-co-imide) membranes for isopropanol dehydration via pervaporation", *J. Membr. Sci.*, **499**, 317 (2016).
35. R. Xu, L. Li, X. Jin, M. Hou, L. He, Y. Lu, C. Song, and T. Wang, "Thermal crosslinking of a novel membrane derived from phenolphthalein-based cardo poly(arylene ether ketone) to enhance CO₂/CH₄ separation performance and plasticization resistance", *J. Membr. Sci.*, **586**, 306 (2019).
36. A. M. W. Hillock and W. J. Koros, "Cross-linkable polyimide membrane for natural gas purification and carbon dioxide plasticization reduction", *Macromolecules*, **40**, 583 (2007).