

MMA와 FA 공중합체 분리막 제조 및 기체투과 특성

김민수 · 이용택[†] · 이동진* · 최영국* · 이수복*

충남대학교 화학공학과

*한국화학연구소 화학기술연구단

(1998년 6월 12일 접수, 1999년 5월 14일 채택)

Synthesis of MMA-FA Polymeric Membrane and its Gas Permeation Properties

Min-Soo Kim, Yong-taek Lee[†], Dong Jin Lee*, Young Kook Choi* and Soo-Bok Lee*

Dept. of Chem. Eng., Chungnam National University

*Advanced Chemical Technology Division, Korea Research Institute of Chemical Technology

(Received 12 June 1998; accepted 14 May 1999)

요 약

Methyl methacrylate(MMA)와 fluoro acrylate(FA)를 공중합하여 제조한 분리막으로 다양한 기체들에 대한 기체투과 실험을 수행하였다. 특히 분리막을 통한 기체투과도에 미치는 불소기의 영향을 FA의 함량을 변화시키면서 조사하였다. FA의 함량이 증가함에 따라 분리막의 표면 자유에너지는 상당히 감소함을 알 수 있었으며, 그 결과로 기체의 투과도와 선택도가 특이한 값을 나타내는데 큰 영향을 미침을 알 수 있었다. P(MMA-FA) 분리막들의 투과도는 H_2 , CO_2 , O_2 , N_2 , CH_4 등 다양한 기체들에 대하여 PMMA 분리막에 비하여 2-20배 이상의 값을 나타내었고, 선택도는 PMMA 분리막들과 거의 동등한 값을 유지하였다. FA의 최적 함량은 1-5 wt%의 범위인 것을 알 수 있었다.

Abstract – The gas permeation was experimentally carried out for the various gases with membranes made of methyl methacrylate(MMA) and fluoro acrylate(FA) copolymer. Particularly the effect of fluoro functional group on the gas permeability of the membrane was investigated with various FA contents. It turned out that the surface free energy of the membrane was significantly decreased as the FA content increased, resulting in very unique properties with respect to the permeability and the selectivity of gas. P(MMA-FA) membranes showed that its permeability was 2 to 20 times higher than that of the PMMA membrane for the typical gases of H_2 , CO_2 , O_2 , N_2 and CH_4 while its selectivity was kept to be almost comparable to those of the PMMA membrane. The optimum content of FA was found to be in the range of 1 to 5 wt%.

Key words: Methyl Methacrylate(MMA), Fluoro Acrylate(FA), Gas Separation, Membrane

1. 서 론

이산화탄소 분리 및 회수에 대한 연구는 그동안 기체분리막 연구에 있어서 중요 연구과제로 연구가 진행되었으며, 현재에도 많은 연구자들이 다양한 분리막 소재를 이용하여 연구를 계속하고 있다. 그러나 일반적인 고분자 분리막의 경우 투과도가 높으면 선택도가 낮아지고 반대로 선택도가 높으면 투과도가 낮아지는 상반된 현상으로 인하여 분리막의 사용에 많은 제약이 따르게 되었다. 따라서 이를 개선하기 위한 연구가 진행 중이며 그로부터 얻은 결과 중 하나가 불소기를 지닌 화합물인 4,4'-hexafluoroisopropylidene diphthalic anhydride(6FDA)를 함유하는 폴리이미드(polyimide) 분리막의 적용이다. 폴리이미드는 일반적으로 다른 기존의 분리막들에 비하여 높은 투과도와 선택도를 가진 것으로 알려져 있다. 그 정확한 이유는 아직도 확실치는 않지만, 불

소기에 의한 것으로 판단되고 있다.

탄화수소계 고분자와 비교할 때 불소계 고분자의 특이한 물성은 탄소에 결합된 수소의 불소치환에서 유래한다. 불소는 수소보다 van der Waals 반경이 크고, 더 강한 전자친화력을 갖는다. 따라서 불화탄소는 주쇄를 이루는 탄소와 불소의 결합이 매우 강하고, 그 결과 주쇄를 이루는 탄소-탄소간 결합은 인접한 불소의 입체장애에 의한 중첩으로 보호되며 외부로부터 가해지는 열, 기계 및 화학적 충격에 의한 분해가 어렵고, 불화탄소는 저에너지 표면 특성을 나타낸다[1].

그러나 6FDA 계통의 폴리이미드는 고가의 시약을 이용하기 때문에 범용으로 사용하기에는 제약이 따른다. 따라서 본 연구에서는 폴리이미드보다 비교적 저가이며 투명하고, 가공이 용이하며, 충격안정성 등 우수한 물성을 가지고 있어 광범위하게 활용되고 있는 methyl methacrylate(MMA)를 분리막의 기본 재료로 선택하고 여기에 6FDA의 불소기와 대응한 효과를 얻고자 불소기를 도입시킨 후 불소기에 의한 투과도의 변화를 관찰하고자 한다.

[†]E-mail : ytleee@hanbat.chungnam.ac.kr

Paul(1988) 등은 poly(methyl methacrylate)(PMMA)의 기체 투과특성에 대한 입체규칙성의 영향을 연구하였다. 35 °C 대기압에서 He, H₂, O₂, N₂, Ar, CH₄와 CO₂의 기체 투과도 계수들을 세 가지 다른 입체규칙성의 PMMA들에 대하여 측정하였다. 연구결과 투과도, 용해도, 확산도들은 규칙배열(syndiotactic sequences)이 증가함에 따라 증가함을 밝힌 바 있다[2].

또한 Paul(1986)은 PMMA/PVF₂ 혼합 분리막의 투과도에 대한 연구 결과 PMMA와 PVF₂의 혼합물에서 몇몇 불활성 기체들(He, Ar, N₂, CH₄)의 흡수와 이동은 35 °C에서 압력에 대한 함수로서 보고하였다. 각 기체에 대하여 투과도는 모든 혼합 조성에 대하여 압력에 무관하고, 흡착등온선들은 고무상들(PVF₂ 과다)에 대하여 선형이고, 유리상(PMMA 과다)에 대하여는 비선형임을 밝혔다[3].

Paul(1990) 등은 MMA와 스타이렌(styrene)의 함량을 변화시키면서 공중합하여 기체투과특성을 실험하였다. 스타이렌의 함량이 증가할수록 투과도와 확산도는 증가하며, 용해도는 감소한다고 보고하였다[4]. 또한 Paul(1993) 등은 MMA와 스타이렌의 공중합체와 PMMA와 bis-chloral polycarbonate(BCPC)의 혼합 분리막을 이용하여 CO₂에 의한 분리막의 가소화 현상을 연구하였다[5].

이상과 같은 Paul 등의 연구 결과에 따르면 MMA 단독 고분자 분리막은 매우 낮은 투과도로 인하여 기체분리에 적용하기가 불가능하다. 따라서 본 연구에서는 MMA에 불소가 도입 물질로서 과불화탄소(perfluoroalkane)가 우수한 공기층 배향성을 가지고 있어 극히 낮은 표면에너지로 알려진 fluoro acrylate(FA)를 선택하여, MMA와 공중합하여 분리막을 제조한 후 기체분리 효과를 연구하였다.

2. 실험

2-1. 고분자 중합

MMA-FA 중합에 사용된 시약들은 methyl methacrylate(MMA, Junsei Chem. Co.), fluoro acrylate(FA, Hoechst Co.), potassium persulfate(PP, AJAX Chemicals), sodium dodecyl sulfate(SDS, SIGMA Chem. Co.), chloroform(Junsei Chem. Co.), methanol(Junsei Chem. Co.) 등이다.

Fig. 1에 MMA와 FA의 분자 구조식을 나타내었다. FA의 분자 구조식을 보면 7개의 -CF₂-기를 보유하고 있는 상당히 유연한 구조를 가지고 있다.

MMA-FA 고분자 중합과정과 정제과정은 다음과 같다. 먼저 중류수 일정량을 계량하여 반응기에 투입후, 여기에 계면활성제인 SDS를 일정량 투입하여 완전히 녹이고, 반응기의 온도를 70°C로 유지시킨다. MMA와 FA를 준비된 반응기에 일정량 투입하고 교반을 진행하고, 일정량의 중류수에 PP를 완전히 용해시켜 주사기로 교반 중인 반응기에 투입한다. 반응은 12시간 동안 교반하여 시킨다. 이렇게 얻어진 고분자 용액 중 미반응물을 제거하기 위하여 과량의 메탄올에 주입

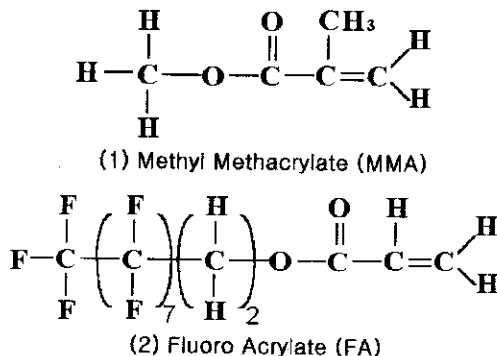


Fig. 1. Molecular structure of MMA and FA.

후 격렬하게 교반한 후 여과를 시킨다. 메탄올 주입과 여과 과정을 2회 반복 후 걸러진 고분자 분체를 80 °C 증류수에서 교반을 시키고 다시 여과를 시킨다. 마찬가지로 이상과 같은 과정을 2회 반복 실시한다. 이렇게 얻어진 고분자 분체를 80 °C 진공오븐에서 건조시켜 MMA-FA 공중합체를 얻었다. 불소기의 첨가에 따른 분리막의 투과도 변화를 관측하기 위하여 FA를 0, 1, 5, 10, 15 wt%의 분율로 변화시키면서 MMA와 혼합하여 고분자를 합성하였다.

2-2. 분리막 성형

합성된 고분자 분말을 chloroform(5wt%)을 용매로 하여 상온에서 용해시킨 후 고분자 용액을 수평 조절을 한 glass plate 위에 기포가 생기지 않게 일정 두께로 적하후 경화를 진행하였다. 경화 과정은 먼저 상온에서 대기 중에 4시간 방치한 후, 다시 30 °C 진공 오븐에서 2시간 건조시켜 분리막 성형을 완료하였다.

제조된 분리막의 두께는 마이크로미터로 측정하였으며, 이때 40-68 µm로 전면이 균일한 두께를 유지하였다.

2-3. 투과실험장치 및 실험방법

분리막에 의한 기체 투과도 측정에 사용된 개략적인 실험장치도를 Fig. 2에 나타내었다. 일정온도를 유지시키기 위하여 15.9 cm²의 유효 막면적을 갖는 기체 투과셀을 오븐 속에 장치하였고, 진공압력을 측정하기 위하여 MKS Baratron gauge(626 type, USA)를 사용하였다.

분리막 상부로 가스 저장용기의 압력을 이용하여 5 kg_f/cm²의 적용압력을 가하면서 분리막 하부에서는 진공펌프를 이용하여 10⁻³ torr 이하의 감압 상태로 하루이상 방치하여 진공압력이 일정하게 유지된 후 진공펌프 작동을 멈추고 고압측 밸브를 열어 막 하부의 시간에 따른 압력 증가를 측정하여 투과도를 얻었다. 오븐 온도는 25 °C로 일정하게 유지시켰고, 투과대상기체는 CH₄, N₂, O₂, CO₂, H₂ 등이다.

2-4. 분리막 물성 실험

IR 분석을 통하여 P(MMA-FA)의 중합여부를 판단하였다. 필름형태의 시료를 FT-IR(Bio-Rad, USA)를 사용하여 450-4,000 cm⁻¹의 범위의 파동수(wavenumber)에서 스펙트럼을 관찰하였다.

합성된 고분자의 평균분자량 산출을 위하여 GPC(Millennium Co., USA)를 사용하였다. 분말 상태의 고분자를 용매인 tetrahydrofuran에 용해 후 GPC에 주사하여 측정하였다.

유리전이온도(T_g)는 시차주사열량법(DSC, Dupont 2100, USA)을 사용하여 10 °C/min의 승온속도로 0-250 °C의 범위에서 측정하였다.

XRD(Rikaku, Japan)를 사용하여 고분자 주쇄간의 평균거리인 d-

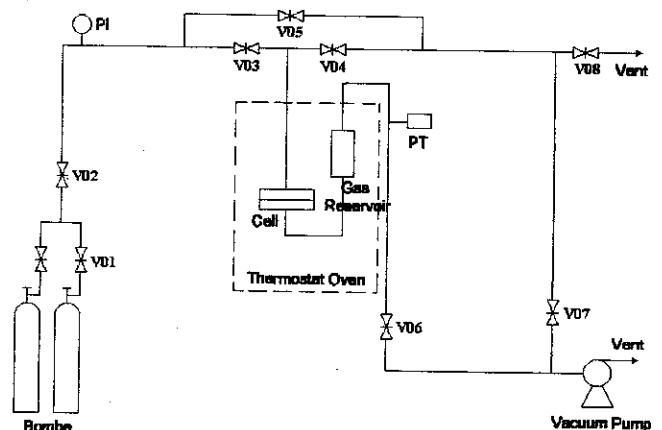


Fig. 2. Schematic diagram of permeation experiments.

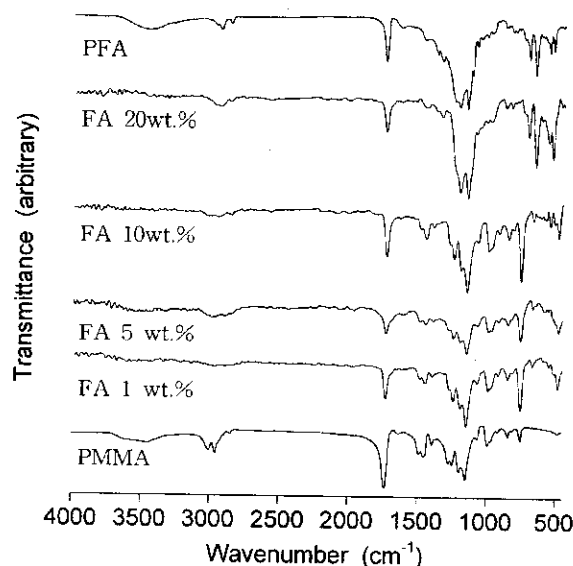


Fig. 3. FTIR spectra of polymers.

spacing을 측정하였으며, 분리막 표면으로의 불소기의 배향여부를 관찰하기 위하여 접촉각 측정장치(Goniometer, Germany)를 사용하여 분리막의 표면에너지 측정하였다.

주사현미경(SEM, Jeol, Japan)과 영상분석장치(Image Analyzer, Germany)를 사용하여 분리막의 표면과 단면을 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 고분자의 물리적 특성

Fig. 3에 합성된 고분자들의 FT-IR 특성 피크를 나타내었다. 1,440-1,470 cm^{-1} 범위의 파동수에서 MMA에만 존재하는 $-\text{CH}_3$ 기를 PMMA에서는 확인이 가능하나 FA의 함량이 증가할수록 점차 감소하여 poly(fluoroacrylate)(PFA)에서는 피크가 나타나지 않는다. 또한 PMMA에서는 볼 수 없으나 FA의 함량이 증가할수록 800-400 cm^{-1} 범위의 파동수에서 C-F기를 관찰할 수 있다. 따라서 MMA-FA 공중합은 성공적으로 이루어졌다는 것을 확인할 수 있다.

본 연구에서 제조된 P(MMA-FA)를 막으로서 사용하기 위해서는 적용압력에 견딜 수 있을 정도의 기계적 강도를 지니기 위하여 일정 수준 이상의 분자량을 확보하여야 한다.

합성된 고분자의 분자량을 Table 1에 나타내었으며, 수평균 분자량은 220,000-847,000 범위를 보이며, 중량평균 분자량은 448,000-1,286,000의 범위를 보이는 것으로 GPC 분석 결과 나타났다. 이와 같은 분자량 범위는 막으로서 사용하기에 충분한 수준이다.

Fig. 4에 DSC를 이용하여 측정한 고분자들의 유리전이 온도를 나타내었다. 유리전이 온도는 고분자 사슬의 유연성(flexibility)과 깊은 관련이 있으며, 유연성은 고분자 사슬의 길이 및 사슬간 각도보다는 주쇄의 회전이나 비틀림에 따라 달라진다. 따라서 유연성이 있는 사슬

Table 1. Average molecular weight of polymer

| Polymer | Mn | Mw | Dispersity |
|-------------------|---------|-----------|------------|
| PMMA | 847,181 | 1,286,067 | 1.52 |
| P(MMA-FA)(1 wt%) | 548,628 | 861,443 | 1.57 |
| P(MMA-FA)(5 wt%) | 220,241 | 448,569 | 2.04 |
| P(MMA-FA)(10 wt%) | 341,317 | 690,323 | 2.02 |
| P(MMA-FA)(20 wt%) | 557,872 | 798,059 | 1.58 |

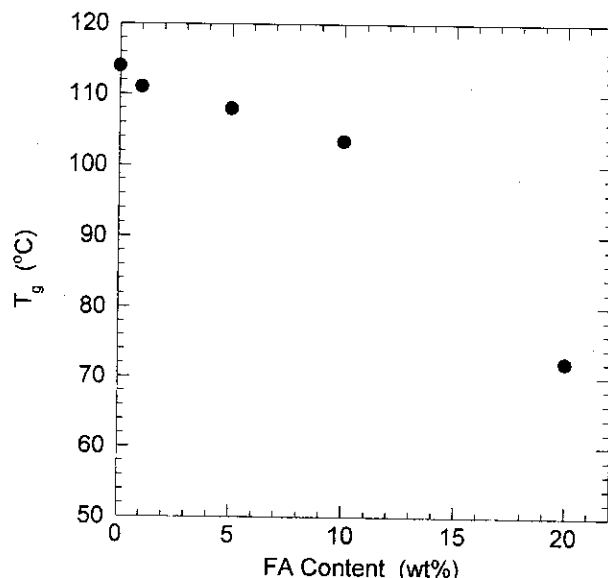


Fig. 4. Glass transition temperature of polymers.

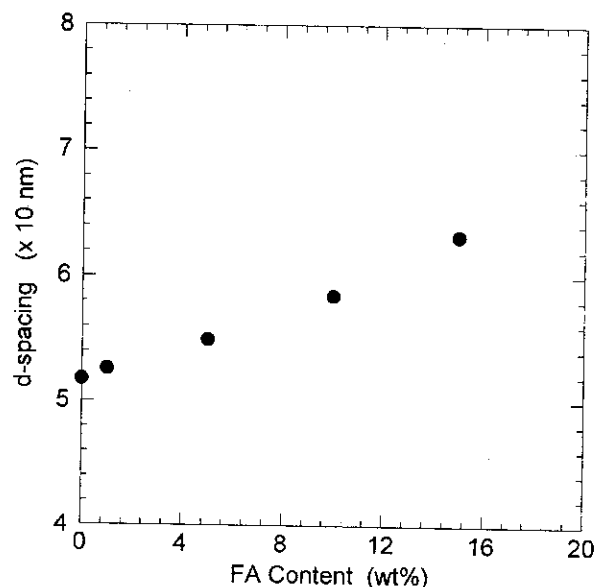


Fig. 5. D-spacing values of polymers.

을 내재한 고분자는 낮은 유리전이 온도를 갖게 된다. 따라서 FA의 함량이 증가할수록 FA의 유연한 분자구조로 인하여 고분자의 유리전이 온도가 감소하는 것으로 생각된다.

XRD 분석으로부터 얻은 고분자 주쇄간의 평균거리인 d-spacing 값을 Fig. 5에 나타내었다. 또한 Table 2에 Bondi의 작용기에 의한 여유부피(free volume) 계산법에 의하여 얻은 여유부피를 FA의 함량에 따라 나타내었다. FA의 함량이 증가함에 따라 여유부피 또한 증가하다가 FA 15 wt%에서 점차 감소하는 경향을 나타내었다. FA의 분자구조내에 존재하는 17개의 불소기가 측쇄로 작용하여 모두 고분자의 표면으로 배향을 하고 아크릴레이트 부분이 사슬의 성장에 관여한다. 따라서 주쇄에 비해 측쇄가 상대적으로 큰 부피를 가지며 측쇄를 차지하는 불소가 van der Waals 부피가 매우 큰 물질이므로 따라서 중합된 고분자는 매우 낮은 충전밀도를 갖게 되며 이로부터 고분자의 d-spacing과 여유부피가 증가하는 것이다. 그러나 FA 15 wt% 이상에서는 Table 2와 같이 고분자의 밀도가 증가하게 되어 여유부피의 감

Table 2. Free volume and density of polymer

| Polymer | $\rho(\text{g/cm}^3)$ | FFA |
|-----------|-----------------------|--------|
| PMMA | 1.235 | 0.1006 |
| FA 1 wt% | 1.243 | 0.1123 |
| FA 5 wt% | 1.224 | 0.1825 |
| FA 10 wt% | 1.293 | 0.1920 |
| FA 15 wt% | 1.168 | 0.3069 |
| FA 20 wt% | 1.270 | 0.2779 |
| PFA | 1.811 | 0.1932 |

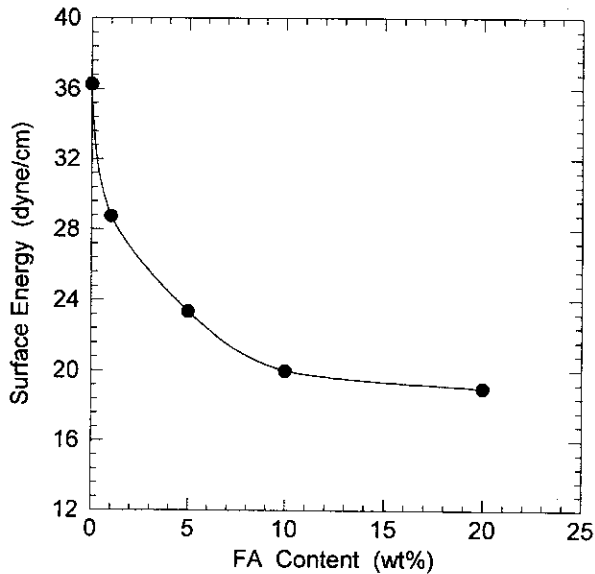


Fig. 6. Critical surface energy of polymers.

소를 유도하는 것이다.

3-2. 분리막 표면/단면 분석

Fig. 6에 접촉각 측정장치를 통하여 얻은 분리막 표면의 임계 표면 에너지를 나타내었다. FA의 함량이 증가함에 따라 FA의 긴 과불화탄소기의 표면 배향성에 의하여 표면의 소수성이 증가하게 되어 표면 장력이 감소함을 알 수 있으며, 이로부터 도입되는 기체성분들에 대한 독특한 투과성능 변화를 예견할 수 있다. FA의 함량이 증가하여, PFA의 경우 분리막의 표면에너지는 11.8 dyne/cm의 값을 나타내었다.

Fig. 7에 400배의 전자현미경을 통하여 얻은 분리막 표면사진과 10,000배로 측정한 분리막 단면의 SEM 사진을 나타내었다. 먼저 분리

막의 표면사진에서 PMMA의 경우 상당히 균일한 단일구조를 보여준다. 이는 분리막 단면의 SEM 사진 분석결과와 일치하게 된다. PMMA의 표면은 매우 투명하며 매끄러운 구조로 균일하며 치밀한 구조를 보이고 있는 반면, FA의 첨가량이 증가됨에 따라 분리막의 표면은 거칠어지고, 투명성 또한 떨어져서 SEM 사진 분석결과와 같이 상분리가 일어난 것을 볼 수 있다. 이는 반응성이 뛰어난 FA가 단독으로 PFA로 중합이 일어나는 성질이 강하기 때문에[6] MMA와의 공중합보다는 단독으로 중합이 일어나 MMA의 중합에 의한 PMMA와 상호 분리되기 때문으로 판단된다.

3-3. 제조 분리막의 투과성능

성형된 분리막을 이용하여 CH_4 , N_2 , O_2 , CO_2 , H_2 등의 기체들에 대한 투과실험결과 독특한 투과특성 변화를 나타내었고, 그 결과를 Fig. 8에 도시하였다. 기체분리막의 투과특성은 다음의 계산식을 사용하여 얻었다.

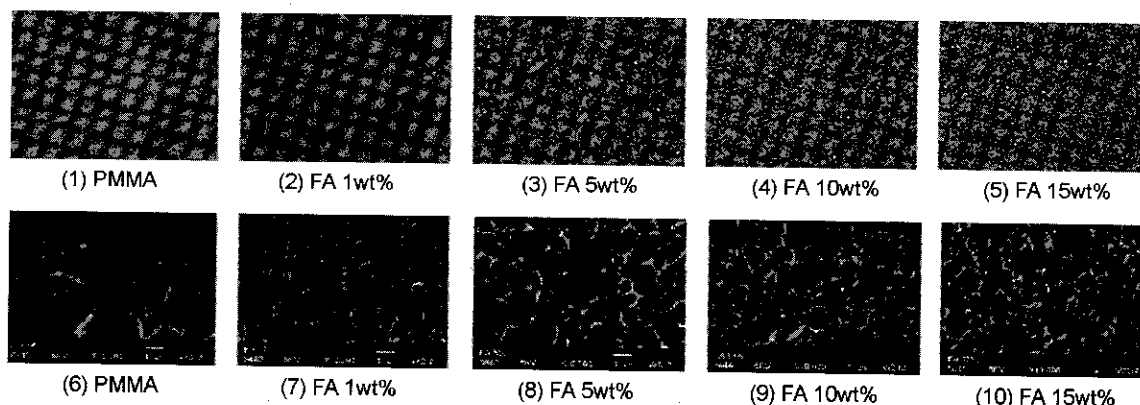
$$P = \frac{\Delta P \times d \times V \times T_0}{P_{up} \times A \times t \times T} \quad (1)$$

$$\alpha_{AB}^* = \frac{P_A}{P_B} \quad (2)$$

여기서 P는 투과도를 나타내며, ΔP 는 일정시간 t(sec) 동안의 투과측의 압력차를 무차원화한 값이다. 그리고 d는 분리막의 두께(cm)이고, V는 투과측의 저장조의 부피(cm^3), T_0 는 표준상태에서의 온도(K)를, P_{up} 는 상부측의 압력(cmHg), A는 분리막의 유효면적(cm^2), T는 실험 온도를 나타낸다. 투과도의 단위로는 barrer($10^{-10} \text{cm}^3(\text{STP}) \text{cm/cm}^2 \text{s cmHg}$)단위를 사용하였다.

본 연구에서는 단일성분의 투과도로부터 이상분리계수를 계산하여 선택도를 얻었다.

먼저 비극성 분자들인 N_2 와 CH_4 , O_2 는 FA의 함량 변화에 거의 영향을 받지 않는 반면, 극성 분자인 CO_2 의 경우는 FA의 함량에 따라 투과도가 변화하고 있다. FA의 함량이 1wt%에서 5wt%까지 증가할수록 CO_2 의 투과도도 역시 증가하면서 5wt%에서 최대인 3.23 barrer의 값을 나타내었다. 그러나 5wt%를 지나면서 투과도는 다시 감소하는 경향을 보였다. 이것은 FA의 함량이 증가함에 따른 d-spacing의 증가로 인하여 투과도가 증가하게 되나, FA의 함량이 5wt% 이상으로 증가할수록 Fig. 7과 같이 과불소기의 표면배향성이 더욱 뚜렷해지므로 기체들의 용해성을 저하시켜 투과도가 감소하는 것으로 생각된다. 이와 유사한 현상을 역시 많은 불소기를 가진 PTFE 분리막에서도 볼 수 있으며, PTFE 분리막의 경우 용해도가 다른 기타 고분자 분리막에 비하여 현저히 낮은 것으로 보고된 바 있다[7]. Fig. 8로

Fig. 7. Surface[(1)-(5)] and cross-section[(6)-(10)] of membrane by microscopy($\times 400$) and SEM($\times 10,000$).

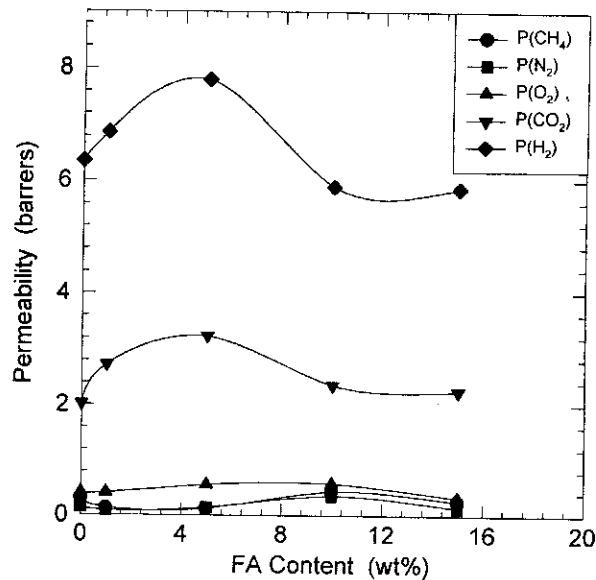


Fig. 8. Permeability of gases in P(MMA-FA) membranes at 25 °C, 5 kg/cm².

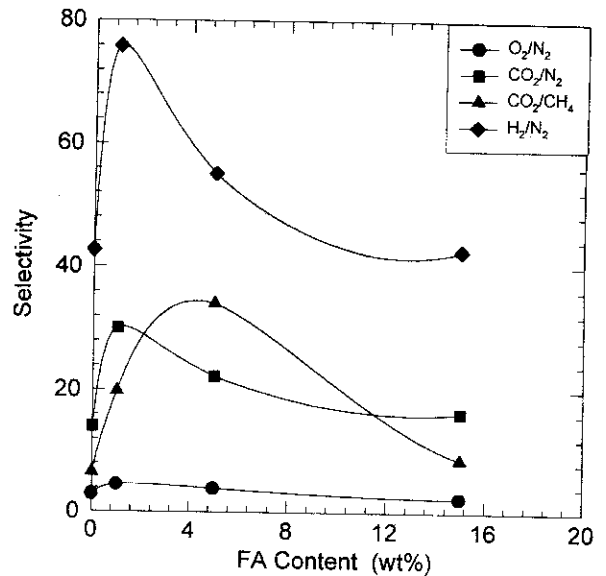


Fig. 9. Selectivity of gases in P(MMA-FA) membranes at 25 °C, 5 kg/cm².

Table 3. The comparison of permeability and selectivity in commercial PMMA and P(MMA-FA) membrane

| Polymers | Permeability(barrers) | | | | | Selectivity | | | |
|--------------------|-----------------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|---------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|
| | CH ₄ | N ₂ | O ₂ | CO ₂ | H ₂ | CO ₂ /N ₂ | O ₂ /N ₂ | CO ₂ /CH ₄ | H ₂ /N ₂ |
| Commercial PMMA[2] | 0.0058 | 0.0111 | 0.0863 | 0.338 | 3.70 | 30.5 | 7.8 | 58.3 | 333.3 |
| P(MMA-FA) FA 1 wt% | 0.137 | 0.0905 | 0.406 | 2.72 | 6.86 | 30.0 | 4.48 | 19.8 | 75.8 |

부터 H₂에 대한 투과도는 CO₂의 투과도와 같은 경향을 보이고 있으며, FA 5 wt% 첨가시 최대 7.80 barrer의 값을 보여주었다. O₂, CO₂, H₂ 등의 기체에 대하여는 모두 FA 5 wt%에서 최대 투과도를 보여주었다.

Fig. 9에 각 기체들의 선택도를 도시하였다. 투과도 값과 마찬가지로 FA의 함량이 증가함에 따라 선택도 또한 증가하는 경향을 보인다. FA의 함량이 1 wt% 이상에서는 d-spacing값의 증가로 인하여 오히려 선택도가 감소하고 있다. 그러나 CH₄, N₂, O₂ 등 비극성 기체 분자들은 오히려 투과도가 미세하게 증가하는데 반하여 CO₂와 H₂는 투과도 감소율이 상대적으로 크기 때문에 선택도의 감소 현상이 나타났다. CO₂/N₂의 경우는 FA 1 wt%에서 30.0, H₂/N₂는 FA 1 wt%에서 75.8, CO₂/CH₄는 FA 5 wt%에서 34.0으로 각각 최대를 나타내고 있다.

1988년 Paul 등[2]의 상업용 PMMA 기체투과특성 실험 연구결과와 본 연구에서 얻은 기체투과특성 실험 자료 중 30 °C에서 제작된 FA 1 wt%의 값을 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 볼 수 있는 바와 같이 Paul 등의 기체투과도 실험결과와 비교시 CH₄의 경우는 무려 23.6배 증가하였고, CO₂의 경우도 8배 이상 증가하였다. 모든 기체들에 대하여 23.6-1.9배의 증가 경향을 나타내었다. 그러나 선택도의 경우는 CO₂/N₂는 동등한 값을 나타내지만, 다른 기체 혼합물들에 대하여는 감소하는 것으로 나타났다.

이상과 같은 결과로부터, 낮은 투과특성으로 기체분리막으로의 적용에 어려움이 있는 MMA의 투과성능을 FA를 단 1 wt%만 첨가함으로써 훨씬 우수한 성능으로 변화시킬 수 있음을 알 수 있다.

3-4. 열처리 조건에 따른 변화

분리막 제조조건 확립을 위하여 PMMA의 열처리 온도를 30-150 °C로 변화를 시키면서 d-spacing의 변화를 관찰하였다. Fig. 10에서와 같이 열처리 온도가 증가할수록 막은 점점 치밀한 구조로 바뀌게 되어 d-spacing은 점차 감소하는 결과를 보이게 된다. 따라서 고분자 사슬

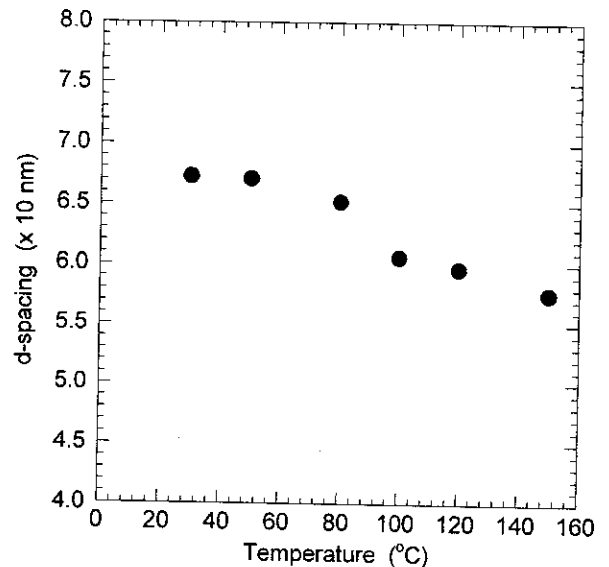


Fig. 10. D-spacing as a function of heat treatment of PMMA membrane.

간의 거리가 작아지게 되어 고분자 상호간 움직임이 제한되며, 결국 막을 통한 투과기체 분자의 확산에 대한 저항으로 작용하게 되어 기체의 투과량은 감소하게 될을 예측할 수 있다.

150 °C의 열처리 온도로 제작시 FA의 첨가량에 따른 기체투과특성을 Table 4에 나타내었다. 30 °C 열처리된 분리막으로 얻은 Fig. 8과 9에 나타난 투과도와 선택도를 비교할 때 투과도는 자릿수가 바뀔만큼 크게 감소하였고, 선택도 역시 상당히 감소하였음을 알 수 있다. 투과도의 감소는 d-spacing의 감소에 의한 것으로 추정되며, 투과도의

Table 4. Permeability and selectivity of gases in P(MMA-FA) membrane at 150 °C, 5 kg/cm²

| Polymers | Permeability(barrers) | | Selectivity, CO ₂ /N ₂ |
|---------------------|-----------------------|-----------------|---|
| | N ₂ | CO ₂ | |
| PMMA | 0.0255 | 0.3838 | 15.1 |
| P(MMA-FA) FA 1 wt% | 0.0961 | 0.831 | 8.66 |
| P(MMA-FA) FA 10 wt% | 0.055 | 0.32 | 5.92 |

감소에도 불구하고 선택도가 증가하지 않고 감소한 원인은 분리막 내부에 존재하고 있던 FA 측쇄들이 온도의 증가로 인하여 모두 표면으로 배향하게 되며, 이로 인하여 CO₂와 같은 극성기체들의 용해도가 비극성기체들에 비하여 더욱 감소하게 되어 전체적으로 선택도의 감소를 초래하는 것으로 생각된다.

4. 결 론

MMA에 FA를 이용하여 불소기를 도입, 공중합시켜 P(MMA-FA) 공중합체를 합성하였고, 이를 이용하여 분리막을 제조하였다. 제조된 분리막의 표면특성 변화를 관찰하여 분리막의 투과성능에 대한 변화를 해석할 수 있었으며, 불소 공중합체에 의하여 합성된 P(MMA-FA) 분리막의 경우 상업용 PMMA 분리막에 비하여 투과대상의 모든 기체들에 대하여 최대 23.6배 이상의 투과도 향상 효과를 나타내었다.

또한 선택도는 거의 동등한 수준인 우수한 분리성능을 나타냄을 알 수 있었다. 이를 바탕으로 최적 FA 함량을 산출할 수 있었으며, MMA에 대한 최적의 FA 함량은 1-5 wt%인 것을 알 수 있었다.

본 연구를 통하여 불소 공중합체를 이용하는 분리막의 표면을 개질할 수 있었으며, 분리성능이 기존 분리막 소재보다 월등하게 우수한 불소 공중합체를 이용하여 새로운 분리막 소재의 개발이 가능함을 확인할 수 있었다.

참고문헌

1. Bunn, C. W. and Howells, E. R.: *Nature*, **18**, 549(1954).
2. Min, K. E. and Paul, D. R.: *J. of Polymer Science : Part B : Polymer Physics*, **26**, 1021(1988).
3. Chiou, J. S. and Paul, D. R.: *J. of Applied Polymer Science*, **32**, 4793(1986).
4. Raymond, P. C. and Paul, D. R.: *J. of Polymer Science : Part B : Polymer Physics*, **28**, 2079(1990).
5. Raymond, P. C., Koros, W. J. and Paul, D. R.: *J. of Membrane Science*, **77**, 49(1993).
6. Chujo, Y., Hiraiwa, A., Kobayashi, H. and Yamashita, Y.: *J. of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **26**, 2991(1988).
7. Pasternak, R. A., Christenson, M. V. and Heller, J.: *Macromolecules*, **3**, 366(1970).