

폴리올레핀 분리막 소재 개발

정철호*, 박호범*, 이영무*, 강종석**, 남상용

(경상대학교 고분자공학과, *한양대학교 응용화학공학부, **한국과학기술정보연구원)

1. 개요

폴리올레핀계 고분자는 분자당 한 개의 이중결합을 가진 불포화 지방족 탄화수소를 가진 고분자로 정의된다. 100여년 전부터 다양한 종류의 폴리올레핀계 고분자가 개발되어 실생활에 널리 이용되었고, 현재 4천5백만 톤 정도의 폴리에틸렌, 폴리프로필렌과 이의 공중합물이 생산되고 있으며 산업의 근간을 이루는 재료로 역할을 해 왔다. 대표적인 폴리올레핀계 고분자로서 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 폴리이소부텐, 폴리부텐, 폴리(4-메틸-펜텐) 등이 대표적으로 알려져 있으며 포장재, 식기, 필름 등의 용도로 실생활에서 없어서는 안될 중요한 범용 수지로 인식되고 있다. 또한, 분리막 소재로서의 개발도 상당히 일찍 시작되어 정밀여과, 한외여과, 역삼투 등의 수처리용 막, 투과증발 막, 연료전지용 막 2차 전지용 분리막 등의 소재로 응용되어 왔으나 새로운 고기능성 고분자들이 개발되고 상업화됨으로써 그 응용범위가 점차 줄어들고 있는 실정이다. 따라서, 본 기고에서는 폴리올레핀계 분리막 소재를 제조하는 방법, 특성 및 장·단점을 소재의 종류에 따라 알아보고 최신 경향에 따른 적용 분야에 대하여 알아봄으로써 폴리올레핀계 고분자 분리막의 새로운 가능성을 모색해 보고자 한다.

2. 폴리올레핀계 고분자의 제조방법, 물성 및 응용

낮은 분자량의 올레핀은 일반적으로 석유나 천연 가스로부터 얻을 수 있다. 원유의 정확한 조성은 다양하게 분포하나 대부분은 탄화수소 파라핀(40~75%), 방향족파라핀, 나프탈렌(20~50%), 방향족 탄화수소(5~20%) 정도로 구분할 수 있다. 첫번째 단계로서 넓은 온도 범위의 증류단계를 거쳐야 한다. 그러나 단분자량의 올레핀, 에틸렌, 프로필렌, 부텐은 증류 후 크래킹 단계를 거쳐야만 얻을 수 있다. 크래킹 단계에서는 복잡한 반응이 생기는데 탈수소화와 사슬절단이 주로 일어나게 된다. 크래킹 단계는 촉매 분해(catalyst cracking)와 열분해(thermal cracking)로 구분할 수 있고, 촉매분해는 알루미늄/실리카 촉매 하에서 450~550 °C의 온도에서 휘발유를 얻기 위한 목적으로 사용되는데 부산물로 C1~4 파라핀과 올레핀을 얻게 된다. 열분해는 촉매가 없는 상태에서 공정이 진행된다. 열분해의 목적은 높은 수율의 올레핀을 얻기 위함인데 700~850 °C의 온도에서 짧은 시간 동안 처리하여 얻어진 탄화수소 증기는 액화되고, 이를 분별 증류하여 올레핀을 얻는다. 또한 천연가스로부터 올레핀을 얻을 수 있는데 습식 기체로부터 얻는 것이 효과적이며 열분해를 추가적으로 행하여야 한다. 부텐보다 더 큰 분자량을 가진 4-메틸-1-펜텐은 프로필렌의 이합체화(dimerization)을 통하여 얻을 수 있다.

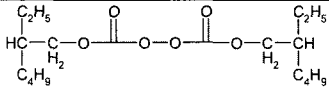
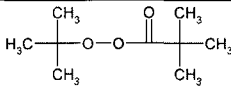
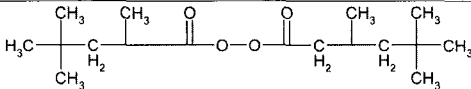
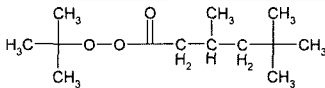
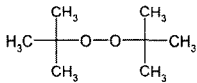
2.1. 폴리에틸렌

에틸렌을 높은 분자량의 고분자로 변화하는 방법

Table 1. 폴리에틸렌과 폴리프로필렌의 대표적인 물성[1]

	LDPE	LLDPE	HDPE	Polypropylene
Density(g/cm ³)	0.92	0.94	0.96	0.90
Crystalline melting point(°C)	108	123	133	176
Tensile strength(MPa)	10	10	28	28
Elongation at break(%)	450	700	500	200
Hardness (Shore D)	45	55	65	75
Softening point (°C)	95	-	120	150

Table 2. 고압 공정에서의 퍼옥사이드계 개시제

Peroxide	Formula	Temperature for half-life of 1s, °C
Di-(2-ethylhexyl) peroxydicarbonate		130
tert-Butyl 2,2-dimethylperoxypropanoate		154
Di-(3,5,5-trimethylhexanoyl) peroxide		173
tert-Butyl 3,5,5-trimethylperoxyhexanoate		211
Di-tert-butyl peroxide		244

은 170 °C, 190 MPa의 반응기에 에틸렌과 벤즈알데하이드가 도입되면 고분자가 형성됨을 1933년에 ICI 연구팀이 발견하였다. 이는 고압하에서 에틸렌과 벤즈알데하이드의 반응을 통하여 폴리에틸렌을 얻는 방법이었다. 이 후 1950년대에 이르러 3개의 연구 그룹이 저압과 저온에서 선형 폴리에틸렌을 생산할 수 있는 촉매를 개발하였다. Ziegler가 저압상태에서 폴리에틸렌을 제조할 수 있는 촉매를 개발하므로써, 고압하에서의 LDPE(low density polyethylene)와 저압하에서의 HDPE(high density polyethylene)로 구분하여 제조할 수 있게 되었다. 이 촉매의 발견은 에틸렌 중합의 배위 촉매 개발의 기초가 되었고 다양한 공정을 개발할 수 있는 발판이 되었다.

LDPE에 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐과 같은 α-올레핀을 5~12% 첨가하여 공중합체를 형성함으로써

LLDPE(linear low density polyethylene)를 제조할 수 있고, 0.890-0.915 g/cm³ 정도의 낮은 밀도값을 갖음으로써 유연성이 향상된 VLDPE(very low density polyethylene)도 생산하게 되었다. 또한 특별한 Zielger 공정을 이용하면 아주 높은 분자량을 갖는 HMWHDPE(high molecular weight high density polyethylene)이나 UHMWPE(ultrahigh molecular weight polyethylene)도 얻을 수 있다. 다양한 밀도와 분자량을 갖는 폴리에틸렌의 물성에 대하여 Table 1에 나타내었다.

또한, 퍼옥사이드를 열가교시킴으로써 내열성이 우수한 가교 폴리에틸렌을 만들 수 있고 폴리에틸렌을 할로겐화하여 높은 내화, 내열, 내노화성을 갖는 폴리에틸렌을 제조할 수 있다. 폴리에틸렌의 물성을 강화하기 위해 공중합체를 형성하기도 하는데

프로필렌, 고분자량 올레핀, 카르복실산과 에스터와 같은 모노머를 이용한다.

폴리에틸렌을 제조하기 위해 사용되는 촉매의 종류는 크게 자유 라디칼(free radical) 촉매와 배위(coordination) 촉매 두 가지로 분류된다. 자유 라디칼 촉매는 100 MPa 이상이라는 비교적 높은 압력 하에서 사용된다. 그 이유는 역사적, 경제적, 기술적인 문제가 있었기 때문인데, 이는 에틸렌이 9 °C, 20 MPa 이상에서 기상으로 존재한다는 것이다[2]. 따라서, 단량체의 농도를 일정 수준이상으로 올리기 위해서는 200 MPa, 160 °C 정도가 요구되는 것이다. 대부분의 경우 40초 경과 후 20%정도의 전환율을 보이며 피옥사이드계 촉매의 종류를 Table 2에 나타내었다.

선형 폴리에틸렌을 저압 하에서 제조하는 방법 중 가장 대표적인 것은 전이금속을 포함하는 촉매를 사용하는 것이다. 대표적인 배위 촉매로는 Phillips catalyst, Ziegler catalyst, Single-site catalyst (metallocene) 등이 있으며 각각의 중합 메카니즘은 서로 비슷하다. 폴리에틸렌의 이용분야를 살펴보면 LDPE나 LLDPE의 경우는 경직성과 퍼짐성이 우수하여 최종 공산품이 필름인 경우가 많고, HDPE는 구조재로 주로 이용되며, 표백제, 세제, 탄화수소류 등의 독성 액체의 포장재료로 많이 이용된다. Table 3에 용도에 따른 HDPE와 LDPE의 사용분야 및 그에 따른 분포를 나타내었다.

2.2. 폴리프로필렌

1953년 에틸렌의 중합에 Ziegler가 배위중합 촉매를 개발한 이래 Natta는 다른 종류의 올레핀과 입체규칙성 폴리프로필렌을 합성할 수 있도록 기존의 촉매를 1954년에 개질하였다. 1957년에 상업화에 성공하였고, 현재 폴리프로필렌은 중요한 상업용 고분자의 하나가 되었다. 폴리에틸렌의 제조에 사용되었던 고압, 자유라디칼 중합은 폴리프로필렌의 합성이나 다른 α -올레핀류의 합성을 위해서는 불완전한 점이 있는데 α -올레핀의 경우 이중 결합 근방의 탄소에

Table 3. 용도에 따른 소비량*, %

Market	HDPE	LDPE and LLDPE
Film	24	71
Blow molding	36	1
Injection molding	21	6
Extrusion coating		9
Pipe	10	2
Wire and cable insulation	1	4
Others	8	6

* 비율은 1996년의 서유럽, 일본, 북미지역의 결과를 기초로 함[3].

있는 수소가 제거되면서 라디칼을 형성하게 됨으로써 고분자의 중합을 저해하는 요소가 된다. 1980년대까지는 Ziegler-Natta 촉매를 사용한 중합법이 이용되었고 폴리에틸렌을 중합하는 공정과 같은 공정인 슬러리 공정이 흔히 이용되었다. 이 경우에 혼성 배열 폴리프로필렌이 생길 수 있는데 헵탄과 같은 희석제에 녹기 때문에 입체규칙성을 가진 폴리프로필렌을 쉽게 얻을 수 있다. 최근에는 기상중합 공정과 액상중합 공정으로 중합공정의 변화가 이루어지고 있다.

기본적인 폴리프로필렌의 물성은 Table 1에 나타내었고 특이한 점은 연화점이 비교적 높아서 결과적으로 넓은 범위의 사용온도를 제공한다는 것이다. 인장 강도와 경직성과 같은 성질은 상온에서는 HDPE와 견줄 만 하나 140 °C에서는 폴리프로필렌의 경우 여전히 형태를 유지하고 있지만 폴리에틸렌의 경우 이 온도에서 용융상태로 존재하게 된다. 폴리프로필렌의 충격강도는 상온에서 폴리에틸렌과 비슷하나 온도가 낮아짐에 따라 감소한다. 반면 폴리에틸렌은 상온과 비슷한 경향을 보인다. 폴리프로필렌의 용해도는 폴리에틸렌과 비슷하여 상온에서는 녹지 않는다. 그러나 80 °C 이상에서 탄화수소나 염소화 탄화수소의 종류에 녹을 수 있다. 폴리프로필렌의 경우 불안정한 삼차 수소가 존재하기 때문에 산화제로부터 공격 당하기 쉬운 경향이 있어서 산화방지제가 대부분 첨가되어 있다.

에틸렌과 프로필렌의 공중합체는 상업적으로 중요한 용도로 많이 사용되어 왔다. 4가지의 공중합

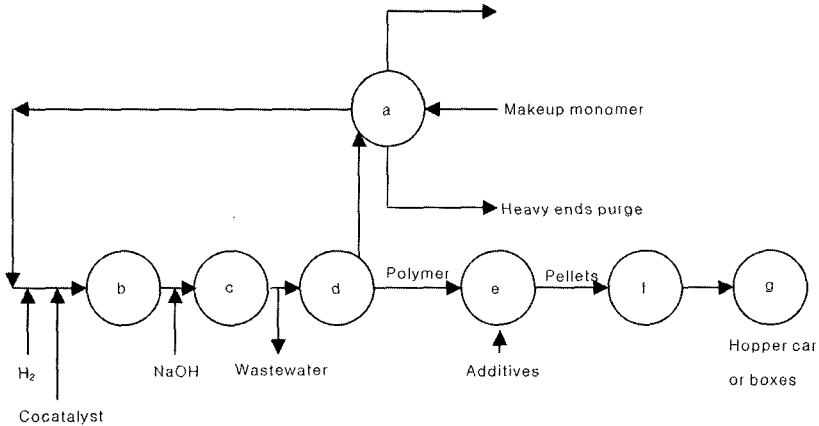


Figure 1. 폴리(1-부텐)의 제조 공정[3] a) Monomer Purification; b) Polymerization; c) Deashing; d) Monomer/polymer separation; e) Extrusion and pelleting; f) Blending and storage; g) packaging.

체로 나누어볼 수 있으며 각각은 에틸렌과 프로필렌의 조성 차이로 구분할 수 있다. 첫째는 프로필렌 랜덤 공중합체로 약 2~5% 정도의 에틸렌을 도입한다. 투명성이 좋아지며 강인성이 다소 좋아진다. 둘째는 내충격 폴리프로필렌인데 폴리프로필렌에 약 25%의 에틸렌-프로필렌 공중합체를 섞어줌으로써 충격 강도가 단일중합체에 비해 증가된 결과를 얻을 수 있다. 셋째는 프로필렌과 에틸렌의 랜덤 공중합체로 에틸렌-프로필렌 고무로 알려져 있다. 실질적으로 이중결합이 존재하지 않기 때문에 일반적인 가황공정을 도입할 수 없어 피옥사이드계를 사용해 왔으나 일부 이중 결합을 갖는 디엔(diene) 모노머를 도입하여 가황공정이 가능하도록 할 수 있다. 넷째로 폴리프로필렌에 65%까지 에틸렌-프로필렌 고무를 혼합하는 것으로 일반적으로 폴리올레핀 열가소성 탄성체로 알려져 있다. 열가소성 탄성체는 정상 온도에서 가교 정도에 따라 저항과 회복하는 특징을 가지며 열가소성 플라스틱과 같은 공정으로 제조할 수 있으면서 높은 온도에서 플라스틱 흐름현상을 보이는 것이다.

2.3. 폴리(1-부텐)

폴리(1-부텐)은 Ziegler-Natta 촉매를 사용하여 1-부텐을 용액 중합하여 제조된 열가소성 고분자이다.

중합 단계는 Figure 1에 도시하였다.

폴리(1-부텐)은 높은 사용 온도에서 긴 수명, 유연성, 경량성, 내부식성이 우수하며, 용접이 가능하다는 장점을 가지고 있어서 고기능성 파이프소재로 주로 이용된다. 또한 점착 포장재로서 널리 사용되고 있는데 다른 물질과 약한 분자간력을 가지고 있기 때문에 전체적으로 깨끗하게 떼어낼 수 있는 장점을 가지고 있다.

2.4. 폴리이소부텐

상업적으로 사용되는 폴리이소부텐은 다섯 가지로 구분하여 볼 수 있다.

- 1) 디, 트리, 테트라이소부텐
- 2) 저분자량을 갖는 폴리이소부텐 ($M_n = 330\sim 1600$)
- 3) 중간분자량을 갖는 폴리이소부텐 ($M_n = 20,000\sim 45,000$)
- 4) 고분자량을 갖는 폴리이소부텐 ($M_n = 75,000\sim 600,000$)
- 5) 초고분자량을 갖는 폴리이소부텐 ($M_n > 760,000$)

이소부텐의 중합은 염화 알루미늄이나 보론 트리플로라이드와 같은 개시제를 사용한 양이온 중합에

의해서 진행된다. 일반적인 중합 온도에서는 상당히 빠르게, 저분자량을 가진 점도가 있고 점착성이 있는, 고체의 형태를 나타내게 되는데 낮은 온도(-80~-100 °C)에서는 고분자량의 폴리이소부텐을 얻을 수 있다. 낮은 온도에서 초차도 수 초 이내에 중합이 완결되며 폐열을 방출할 수 있는 수단이 필요하다. 일반적인 반응기 형태의 공정보다는 연속공정을 사용하여 순간적으로 적은 양의 반응물이 반응에 참여하도록 하는 것이 유리하다. 폴리이소부텐의 중합에서는 2개의 메틸기가 고분자 주 사슬의 탄소에 교대로 치환되어 있기 때문에 혼성배열, 동일배열, 규칙배열과 같은 구분을 할 필요가 없다. 결국 가지형 고분자가 생기는 가능성이나 증거가 없기 때문에 완전히 선형 고분자로 얻어진다고 생각된다.

폴리이소부텐의 물리적 성질은 전적으로 분자량에 의존한다. 분자량이 15,000정도인 경우 점착성과 점성이 있는 액체로 존재하고, 분자량이 100,000~200,000 정도의 경우는 가황시키지 않은 생고무와 비슷한 성질을 보인다. 폴리이소부텐은 신축시키지 않았을 때 결정성을 갖지 않으며, 따라서 탄화수소계나 할로겐화된 탄화수소류에 상온에서 용해성을 갖게 된다. 대부분의 산, 알칼리에 내성을 가지는데 그 이유는 삼차수소의 부재와 포화 탄화수소의 구조를 갖기 때문인 것으로 보인다. 이 삼차 수소의 부재는 폴리이소부텐이 폴리프로필렌에 비하여 큰 산화 안정성을 보이게 하는 요인이기도 하다. 그러나 삼차 자유 라디칼이 갖는 높은 안정성으로 인하여 생기는 사슬 절단 때문에 열분해가 발생하기도 한다.

찬 흐름(cold flow)현상으로 인해 사용상의 제약이 따르게 되어 단독으로 사용되지 못하고 점착제, 직물, 제지류 코팅제로 주로 사용되거나 다른 고분자와의 블렌드시켜 물성을 강화하기도 한다.

2.5. 폴리(4-메틸-1-부텐) (TPX)

1965년 Imperial Chemical Industries Ltd (UK)에 의해 처음으로 개발된 폴리(4-메틸-1-부텐)은 1975

년 Mitsui Petrochemical Industries에 의해 단독으로 생산되기 시작했다. 상압, 30~60 °C에서 Ziegler-Natta 촉매를 사용하여 제조한다. 일반적으로 투명성을 증가시키기 위해 1-헥센과의 공중합체를 만들게 된다. 특징적인 점은 상당히 낮은 비중(0.83)을 가지고 있고 녹는점이 240 °C라는 높은 값을 가지고 있다. 이 수치는 약 200 °C 정도까지 안정성을 유지할 수 있다는 의미가 된다. 또한 상용 고분자들에 비해 높은 투명성을 보이며, 느슨한 공간 충전을 갖는 TPX의 고분자 배열로 인하여 기체나 증기의 투과능이 다른 폴리올레핀에 비해 높다. Table 4에 HDPE와 PP와 비교하여 TPX의 기체 및 증기 투과도를 도시하였다.

3. 분리막 소재로서의 폴리올레핀

폴리올레핀계 고분자의 분리막으로의 이용은 우수한 물리적 성질과 높은 가격 경쟁력을 갖추었기에 주로 투과증발용 막, 기체분리막, 수처리용 투과막으로서 주로 사용되어 왔다. 막의 형태로는 평막과 중공사막의 형태가 주종을 이루며, 중공사막이 공업적 이용이나 경제적인 측면에서 볼 때 유리하다고 할 수 있다. 미세다공성 폴리올레핀 중공사막을 만드는 방법은 크게 두 가지로 나누어진다. 첫째로 용매를 사용한 열유도 상분리법[4,5]을 이용하여 중공사막에 다공성을 부여하는 것이며, 둘째로 용융방사[6,7]와 연선의 기계적 방법에 의하여 다공성 중공사막을 제조하는 것이다. 열유도 상분리법은 Liquid-liquid 상분리[8]에 의한 방법과 Liquid-solid 상분리[9]에 의한 방법 등 상분리 과정의 차이로 인하여 다시 두 가지로 나뉜다. 위의 두 가지

Table 4. 50 μm PMP 필름의 기체 및 수증기 투과도[3]

투과도	PMP	HDPE	PP
산소 (L/m ² · d · atm)	40	1.1	1.6
질소 (L/m ² · d · atm)	9.5	0.3	0.36
이산화탄소 (L/m ² · d · atm)	120	4.6	6.5
수증기 (g/m ² · d · atm)	65	4.0	7.0

Table 5. 고분자 분리막 기능 설계의 화학적 방법[12]

- (1) 공중합, 공축합
- (2) 그래프트 공중합, 블록 공중합
- (3) 블렌딩
- (4) 입체규칙성 고분자의 stereo-complex
- (5) 계면 중축합
- (6) 이온 해리기, 극성기 및 친수성기의 도입
- (7) 가교구조의 도입
- (8) 플라즈마에 의한 표면중합 및 막표면의 변성
- (9) 각종 첨가제의 첨가 및 용출
- (10) 분자간 수소결합의 형성
- (11) 다공성 지지체막 위에 분리기능을 갖는 고분자박막의 코팅

Table 6. 고분자 분리막 기능 설계의 물리적 방법[12]

- (1) 제막 조건의 조정 (주형액의 조성 및 상태, 온도, 주형액막의 두께, 용매 증발속도 및 정도, 분위기, 응고조건, annealing)
- (2) 중공사 및 fine tube 막의 방사조건의 조정 (방사액 및 응고액의 조성 및 상태, 온도, 방사노출의 형상 및 방사속도, 용매의 증발, 냉각, 중공사의 형상, 응고조건, 연신도, 열량조절)
- (3) 가소화 및 팽윤
- (4) 가교 (열, 빛, 플라즈마, 방사선)
- (5) 전자선 조사 및 에칭
- (6) 2축 연신
- (7) 동결 건조
- (8) 결정화도의 조절 (열, 분위기, 비용매)
- (9) 초박막화
- (10) 복합막화
- (11) 지지체 보강 (합성섬유, 비압축성, 충전제)

는 상분리 과정의 차이로 인하여 막 내의 미세구조의 차이를 보인다. 용융방사와 연신의 기계적 방법에 의하여 미세다공성 중공사막을 제조하는 방법은 상분리법에 비하여 다공성이 많이 떨어지지만 대량 생산에 유리하며, 그리 큰 다공성을 요구하지 않는 인공심폐기에는 용매를 사용하지 않아 불순물이 전혀 존재하지 않는다는 면에서 매우 우수하다. 여기에 사용되는 고분자는 결정성이 큰 고분자이어야 하므로, 폴리올레핀계 고분자를 사용하며 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리-4-메틸-1-펜텐과 에틸렌, 프로필렌 공중합체[10]가 사용될 수 있고, polytetrafluoroethylene 평막[11]도 이와 같은 방법으로 만들어

진다. 고분자 분리막 소재의 기능 설계를 위한 방법에는 화학적 방법과 물리적 방법의 2가지가 있으며, 이를 적절히 활용하면 다양한 분리막 적용 분야에 활용이 가능하다. Table 5와 6에 이를 도시하였다.

투과증발은 증류공정에 대한 대안으로서 물/알코올, 톨루엔/알코올과 같은 혼합물을 분리할 수 있는 공정이다. 1917년 Kober에 의해 개발된 이래로 경제적인 장점과 azeotrope 혼합물이나 이종 혼합물을 분리할 수 있다는 점 때문에 수십 년간 많은 연구가 진행되었다[13]. 물/알코올 혼합물의 경우 2가지 범주로 고분자막을 분류하여 볼 수 있는데 물 선택막과 알코올 선택막이 그것이다. 물 선택막은 대개 친수성이며 용액 상에 알코올의 농도를 증가시키고자 할 때 사용한다. 폴리올레핀계 소재는 높은 기계적 성질과 화학적 안정성을 보이지만 친수성이 적고, 투과도가 작은 단점을 가지고 있다. 투과증발용 소재로서 소수성인 폴리올레핀 고분자는 친수성을 가진 고분자와의 공중합이나 폴리올레핀계 다공성 지지체에 친수성을 갖는 고분자를 함침시켜 하이드로겔을 제조하는 방법 등으로 이용되어 왔다. 폴리에틸렌은 가교나 공중합을 시도하거나 분리소재의 다공성 지지체로서 정밀여과, 투과증발, 기체분리용 분리막 소재로 이용되어 왔다. 폴리에틸렌을 아크릴산으로 가교하여 100% 및 150%의 가교도로 중합체를 제조한 후, 카르복실기를 도입하고 금속 이온으로 치환하였다. 우레아와 글루코오스의 투석 투과도의 결과는 시간이 지남에 따라 선형적으로 증가하며, 금속 이온이 $K^+ > Na^+ > Li^+ > H^+$ 의 순으로 투과도의 경향을 보인다[14]. 한편, 아크릴산과 다기능성 가교제인 아릴하이드록시에틸셀룰로오스를 자유라디칼 중합하여 공중합체를 제조하고 다공성 폴리에틸렌 내에 침지시켜 새로운 복합막을 제조하였다[15]. 이 막은 물/에탄올의 투과증발 분리용 막으로 사용할 수 있다. 다공성 폴리에틸렌 지지체가 아크릴산의 팽윤을 조절하여 충분한 선택도를 유지할 수 있도록 해준다. LLDPE 막의 알코올 투과도는 알코

Table 7. 투과증발을 이용한 다양한 고분자막의 톨루엔/알코올 혼합물의 선택능[16]

polymer	alcohol	Feed concn(wt%)	T ^a (°C)	J ^b (Kg/m ² · h)	α
PAA-PVA	MeOH	50	30	1.0	83
	EtOH	50	30	0.15	82
PDMS	EtOH	10	30	0.8	13
EPDA	EtOH	10	30	0.06	62
PPy	MeOH	10	57.5	0.29	420
Chitin	EtOH	10	35	0.40	126
	MeOH	10	35	0.68	607
CA	MeOH	70	30	0.5	5
PDMS	MeOH	50	30	1.7	7
CTA	MeOH	50	30	0.8	4
LLDPE	MeOH	50	30	0.46	22
	EtOH	60	30	1.0	27

a: feed temperature b: overall flux c: selectivity of alcohol over toluene

을 분자의 크기가 증가함에 따라 유속이 감소하며 톨루엔에 대한 흡착능이 우수하여 각종 알코올류와의 선택능을 일정 수준이상 유지할 수 있다[16]. Table 7에 투과증발을 이용한 다양한 막들의 톨루엔/알코올 투과 및 선택도를 도시하였다.

메탄올 선택능을 부여하는 친수성 영역과 톨루엔의 투과능을 부여하는 소수성 영역을 가진 LLDPE 막의 톨루엔/알코올 분리성능은 우수한 물리적 성질과 낮은 생산원가에도 불구하고 일정 수준 이상의 투과성능과 분리성능을 보이고 있다.

폴리(4-메틸-1-펜텐) (TPX)는 우수한 물리적 강도와 높은 투과성능을 갖고 있기 때문에 기체투과와 투과증발에 대한 많은 연구가 진행되었다[17-21]. TPX의 물에 대한 선택도를 높이기 위해 친수성 단량체인 글리시딜메타크릴레이트를 사용하여 가교시킨 경우 가교도가 증가함에 따라 투과유량

은 선형적으로 증가하며, 선택도는 약 6%정도 가 교되었을 때 가장 좋은 성능을 보였다[22]. Table 8에 TPX가교 고분자의 투과도와 선택도 결과를 도 시하였다.

막의 모폴로지에 따른 성능을 비교하기 위하여 대칭성 TPX 막과 비대칭성 TPX 막의 물/에탄올에 대한 투과증발 성능을 비교하였다[23]. 대칭성 TPX 막의 경우 우선적으로 입력단의 용액이 증발되고 막을 통하여 투과하게 된다. 물에 대한 선택도는 물 과 에탄올의 높은 확산도의 차이에 기인하는 것이 다. 투과 유량을 증가시키기 위한 방법으로 비대칭 성 TPX 막을 상전이법으로 제조하였다. 에탄올의 TPX 표면에 팽윤형상이 일어나서 입력단의 용액에 비대칭성 TPX 막이 닿게 되면 작은 기공을 형성하

Table 8. TPX-g-PGMA 고분자막의 투과증발 성능에 미 치는 가교도의 영향[22]

Degree of grafting (%)	Separation factor	Permeation rate(g/m ² · hr)	PSI value
0	12	90	1080
2.3	40	95	3800
5.8	49	100	4900
8.7	18	120	2160
9.8	10	160	1600

90 wt% 에탄올 수용액, 작동온도: 25 °C

Table 9. 막의 모폴로지에 따른 투과성능[23]

Pervaporation	
Dense	
Flux (kg/m ² · h)	0.074
Permeation rate (H ₂ O wt%)	99.10
Porous	
Flux (kg/m ² · h)	11.270
Permeation rate (H ₂ O wt%)	9.90
Asymmetric	
Flux (kg/m ² · h)	0.195
Permeation rate (H ₂ O wt%)	49.99

Feed conc : 90 wt% EtOH, Operation temperature : 25 °C

Table 10. 비용매 첨가제의 비대칭 TPX 막의 투과증발 성능에 미치는 영향[24]

Membrane types	Permeation rate (g/m ² h)	Water concentration in the permeate	Separation factor
Symmetric TPX	105	99.4	6
Asymmetric TPX	511	99.3	5
Asymmetric TPX + n-butanol (additive)	3425	98.6	2

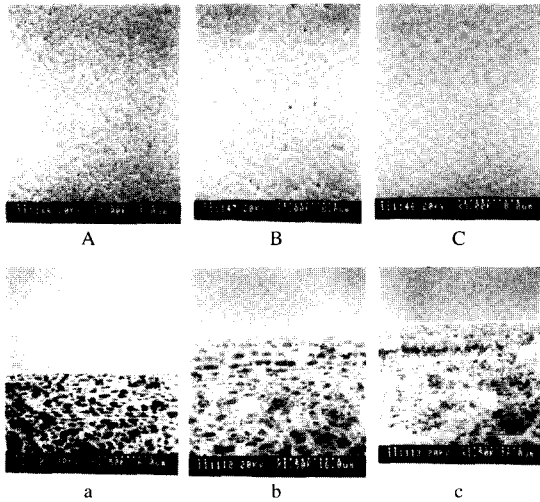


Figure 2. 비대칭성 TPX 막의 SEM 사진[24] (A,a) Ethanol; (B,b) n-Butanol; (C,c) cyclohexanol. (A-C) Surface view; (a-c) cross-section view.

게 되고 물의 선택도를 감소시키게 된다. Table 9. 에 각각의 막에 대한 투과증발 성능을 나타내었다.

Table 3의 결과에서 보면 막의 모폴로지에 따른 투과 유량과 선택도가 급격히 차이남을 알 수 있다. 따라서 최적의 유량과 선택도 조건을 찾는 방법으로 n-butanol을 첨가제로 하여 비대칭 TPX 막을 제조하고 여기에 폴리아크릴산을 코팅하는 방법이 있다[24]. 그러나 친수성인 폴리아크릴산과 소수성인 TPX 막 사이의 친화력이 적기 때문에 계면 문제가 발생하는 단점이 있었다. 이를 막기 위해 TPX 막의 표면을 플라즈마 처리함으로써 소수성인 TPX 막을 친수성으로 변화시킬 수 있었다. Figure 2는 다양한 비용매의 종류에 따른 TPX-아크릴산 복합막의 형태를 보여주고 있으며, Table 10은 첨가제로서 n-butanol에 따른 투과도와 선택도의 결과를 도시하였다.

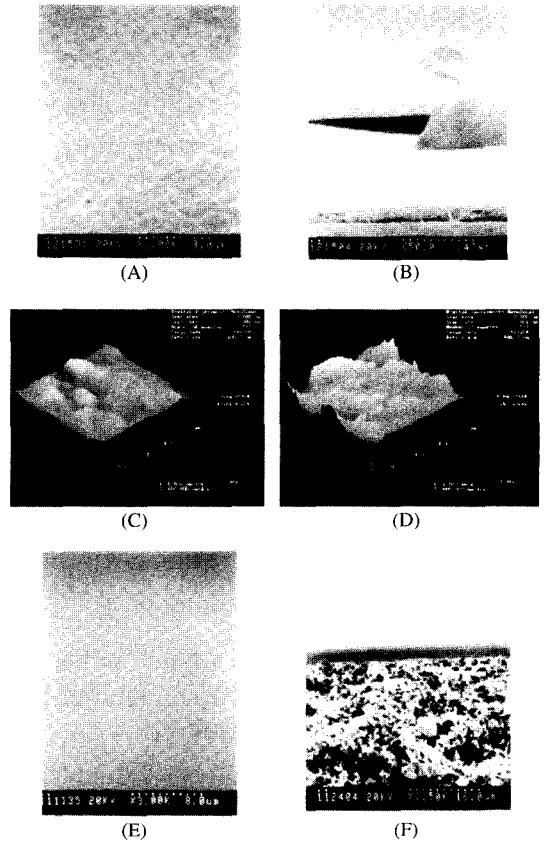


Figure 3. PAA/TPX 복합막의 SEM 및 AFM 사진[24]. (A, B) without plasma treatment; (C) AFM images of TPX surface without plasma treatment; (D) AFM images of TPX surface with 5W/30s plasma treatment; (E and F) with plasma pretreatment.

Table 10에서와 같이 n-butanol을 첨가함으로써 최적의 투과증발 결과를 얻을 수 있었다. 그러나, 비대칭성 TPX막의 선택도보다 낮은 수치의 결과를 얻었다. 이러한 단점을 극복하기 위하여 폴리아크릴산과 가교제인 에틸렌 글리콜의 코팅 용액에 침지

하여 선택도를 부여하는 상층(top layer)부를 형성함으로써 선택도의 감소를 극복할 수 있었다. 플라즈마 처리의 효과로서 Figure 3에 표면의 거칠음 정도 및 막 사이의 접촉계면을 AFM 및 SEM으로 확인하였다.

4. 결론

본 고에서는 분리막 소재로서 폴리올레핀계 고분자 소재의 제조방법, 물성 및 기본적인 응용과 분리막의 응용 가운데 투과증발과 관련하여 살펴보았다. 기본적으로 폴리올레핀계 고분자 소재는 저렴한 가격과 우수한 물리적 특성을 가지고 있어 산업 전반에 걸쳐 널리 이용되고 있는 소재이다. 또한 정밀여과 및 한외여과의 분리막 분야에서는 보편적으로 사용되는 고분자 소재이며, 폴리올레핀계 고분자 소재를 다양한 방법으로 개질하여 높은 성능을 갖도록 하고 있다. 그 이외의 영역에서는 주로 폴리올레핀계 고분자 소재는 지지체의 역할과 다른 기능성 고분자와의 블렌딩, 혹은 공중합을 통하여 높은 성능을 갖도록 하는 연구가 활발히 진행되고 있음을 알 수 있었다. 특히, 투과증발용 소재 개발의 경우 가격경쟁력을 갖추면서 투과도와 선택도를 유지할 수 있는 소재로서 각광을 받고 있고 이의 개질도 다양한 방법으로 이루어져서 다른 엔지니어링 플라스틱과 비교하여도 손색이 없을 만큼의 성능을 나타내고 있음을 확인하였다. 쉬운 제조 방법 또한 폴리올레핀계 소재가 갖는 가장 큰 장점 중의 하나로 필름 형성 능력도 우수하고 단일 크기의 기공을 갖는 중공사막의 형태의 제조도 무척이나 용이하여 제조 단가를 낮출 수 있는 충분한 요인을 가지고 있는 소재이기도 하다. 기존의 폴리올레핀계 소재의 장점과 함께 각광을 받고 있는 2차 전지용 세퍼레이터나 연료전지용 소재, 기체 분리용 소재로의 응용 가능성을 확보하고 막 성능을 높일 수 있다면 분리막 소재로서 축합반응계 방향족 소재와 경쟁할 수 있는 위치를 점유할 수 있을 것이다.

감사의 글

본 논문은 한국과학기술정보연구원의 기본사업의 지원을 받아서 수행되었습니다.

참고문헌

1. K. J. Saunders, (1973), Organic Polymer Chemistry, Chapman & Hall.
2. Golden Jubilee Conference, Polyethylenes 1933-1983, Preprints, The Plastics and Rubber Institute, London, 1983.
3. Mod. Plast. Int. 27 (1997) no. 1.
4. U. S. Patent 4,708,799 (1987).
5. T. K. Kaisha, U. S. Patent 4,708,800 (1987).
6. Mitsubishi Rayon Co., U. S. Patent 4,055,696 (1979).
7. Mitsubishi Rayon Co., U. S. Patent 4,530,809 (1985).
8. Akazona Inc., U. S. Patent 4,247,498 (1981).
9. Minnesota Mining and Manufacturing Co., U. S. Patent 4,539,256 (1985).
10. Celanese Co., U. S. Patent 3,801,404 (1974).
11. W. L. Gore & Associates Inc., U. S. Patent 3,962,153 (1976).
12. 김재진, 화학공업과 기술, 5(1), 29 (1987).
13. P. Aptel, Pervaporation, in; P.M. Bungay, H.K. Lonsdale and M.N. de Pinho, Synthetic Membrane; Science, Engineering and Applications, Reidel, Dordrecht, p. 403 (1986).
14. Nagwa I. El-Awady, J. Appl. Polym. Sci., 91, 10-14 (2003).
15. A. L. Buyanov, L. G. Revl'e skaya, E. Yu. Rosova, G. K. Elyashevich, J. Appl. Polym. Sci., 94, 1461-1465 (2004).
16. J. P. G. Villaluenagn, M. Khayet, P. Godino, B. Seoane, J. I. Mengual, Pervaporation of toluene/alcohol mixtures through a coextruded linear low-density polyethylene membrane, Ind. Eng. Chem. Res., 42, 386-391 (2002).
17. J. Y. Lai, G. J. Wu, S. S. Shyu, J. Appl. Polym. Sci., 34, 559 (1987).
18. J. Y. Lai, J. J. Shieh, J. Appl. Polym. Sci., 37, 1907 (1989).
19. J. Y. Lai, S. L. Wei, J. Appl. Polym. Sci., 34, 5763 (1986).
20. K. R. Lee, J. Y. Lai, J. Polym. Res., 1, 247 (1994).
21. J. Y. Lai, Y. L. Yin, K. R. Lee, J. Appl. Polym. Sci., 56, 739 (1995).
22. Y. C. Wang, K. R. Lee, J. Y. Lai, Eur. Polym. J., 4, 493 (1996).
23. D. M. Wang, F. C. Lin, T. T. Wu, J. Y. Lai, J. Mem. Sci., 123, 35 (1997).
24. Y. C. Wang, C. L. Li, P. F. Chang, S. C. Fan, K. R. Lee, J. Y. Lai, J. Mem. Sci., 208, 3 (2002).

저자 프로필



정 철 호

1995-2002. 한양대 응용화학공학부 졸업
2002-2004. 한양대 화학공학과(석사)
2004-현재. 한양대 화학공학과
(박사과정)



박 호 범

1992-1996. 한양대 공업화학과 졸업
1996-1998. 한양대 공업화학과(석사)
1998-2002. 한양대 화학공학과(박사)
2002-현재. 한양대 연구교수



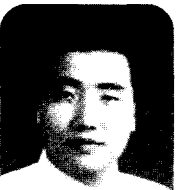
이 영 무

1973-1977. 한양대 고분자공학과 졸업
1977-1979. 한양대 고분자공학과(석사)
1981-1985. 미국 NCSU(박사)
1986-1988. RPI, 3M corporation 연구소
연구원
1988-현재. 한양대 화학공학과 교수



강 종 석

1998-2002. 한양대 공업화학과(박사)
2002.- 현재. 한국과학기술정보연구원
선임연구원
2003. "대한민국특허대전" 기술평가심사 및
선정위원 (한국발명진흥회)
2003. "국가BT심층분석" 워킹그룹 참여
(KISTEP)



남 상 용

1986-1990. 한양대 공업화학과 졸업
1990-1992. 한양대 공업화학과(석사)
1992-1995. 삼성종합화학, 삼성SDS 연구원
1995-1998. 한양대 공업화학과(박사)
1998-1999. 한양대 산업과학연구소
선임연구원
1999-2001. 일본 동경대 화학시스템
공학과 JSPS특별연구원
2001-2002. 미국 Colorado School of Mines
화학공학과 Research Associate
2002- 현재. 국립 경상대 고분자
공학과 조교수