

수면전개 적층막의 기체투과특성에 관한 연구

남 석 태 · 김 병 식

동국대학교 화공과

(1991년 9월 7일 접수)

Characteristics of Gas Permeation of Laminated Membranes Prepared by Water-Casting

S. T. Nam and B. S. Kim

Dept. of Chemical Engineering, Dongguk University, Seoul 100-715, Korea

(Received September 7, 1991)

요약 : 본 연구는 수면전개법에 의한 기체분리막의 제조에 관한 연구로서 기체(O_2 , N_2)의 선택성과 투과성이 다른 CA(Cellulose Acetate), PVC(Polyvinylchloride)로 구성된 고분자 단일적층막과 복합적층막을 제조하여 그 기체투과특성을 검토하였다. 그 결과 수면전개 적층막의 기체투과계수는 고분자의 농도와 적층횟수가 증가함에 따라 감소하였고 분리계수는 증가하는 경향을 나타내었다. CA와 PVC 고분자의 복합적층막의 경우, 투과계수는 배열순서에 따라 다르게 나타났는데 CA-PVC계가 PVC-CA계 보다 우수하였고, 선택성에 있어서는 PVC-CA계가 CA-PVC계 보다도 우수했다. 또한, 복합적층막의 투과계수와 선택도는 순수한 CA, PVC의 투과계수와 선택도의 중간 범위에 위치하였다. 한편 수면전개 복합적층막의 투과형태는 본 연구에서 제시한 계면접촉저항모델(Interfacial Contact Resistance Model)로서 해석할 수 있었다.

Abstract : Laminated membranes for gas separation were prepared by water-casting method. And the polymer membrane materials, CA and PVC, used in this study had different properties of permeability and selectivity to oxygen. Characteristics of gas permeation were examined with the laminated membranes having the simple and composite types. With increasing the polymer concentration and the number of laminating layers, the gas permeability of laminated membranes decreased and the selectivity of oxygen to nitrogen increased. In case of composite laminated membranes, gas permeability of CA-PVC system was superior to that of PVC-CA system, while the latter was superior to the former in selectivity. The permeability and selectivity of composite laminated membranes were in the range of the simple laminated membranes. The Interfacial Contact Resistance Model modified in this study was suitable for the analysis of the permeation model of composite laminated membranes.

서 론

기체혼합물의 분리공정은 석유화학공업, 의료, 식품, 피복 및 환경 등 여러분야에서 특정기체의 회수, 농축, 차폐 또는 정제 등에 필요하다. 종래의 기체혼합물의 분리 및 정제기술로서는 심냉액화법, molecular seive법, PSA법 등이 이용되어오고 있으나, 에너지의 절약, 장치의 소형화 측면에서 기능성 고분자막의 이용이 증대되고 있다.^{1,2}

기체혼합물을 위한 분리막은 분리목적기체에 대해 우수한 투과성과 선택성이 요구된다. 고 선택성과 투과성을 갖는 고분자막을 개발하기 위한 노력으로 그동안 막재질을 복합화 하거나 분리대상기체와 친화성이 우수한 관능기를 도입시키는 등의 연구가 진행되어 왔다.³ 그러나, 일반적으로 선택성이 증가되면 투과성이 저하되고, 투과성이 높으면 선택성이 감소되는 등으로 막개발에 어려움이 있어 왔다. 이러한 어려움을 해결하기 위한 노력으로서, 선택성을 높이기 위하여 선택성 관능기를 막표면 또는 막내부에 화학적 또는 물리적으로 개질시킨 재질개발과 투과성을 증대시키기 위하여 막모듈의 개발 또는 막두께를 얇게하는 박막화 등이 시도되어 왔으며 박막화법에는 spin casting, 수면전개, 진공증착, LB법 등이 이용되고 있다.^{4~8}

수면전개법에 의한 고분자의 박막화 연구는 역삼투막의 skin층에 대응하는 선택성이 있는 치밀한 박막을 얻기위하여 Ward 등에 의하여 시도 되었다. Ward⁹ 등은 polydimethylsiloxane/polycarbonate 공중합체를 trichloropropane(TCP)에 용해시킨 고분자용액을 수면에 전개시켜 얻은 두께 0.1 μ m 박막을 이용하여 분리도 2.16, 농축도 40%의 산소부화실험의 결과를 보고하였다. 한편, Browall¹⁰ 등은 polysiloxane/polycarbonate(PS/PC) 공중합체를 polyphenyleneoxide(PPO)와 블랜딩시켜 trichloropropane(TCP) 단일용매 또는 trichloropropane/tetrachloroethane(TCP/TCE) 혼합용매를 사용하여 제조한 0.05~0.03 μ m의 박막으로 산소부화실험을 한 결과 분리도 4.0, 산소를 48%까지 농축시킨 결과를 보고

했으며, 또한 PSPC 공중합체를 TCP 용매에 trichloroethylene과 perchloroethyl를 섞은 혼합용매를 사용하여 제조한 0.05 μ m 박막으로 산소부화 실험을 수행했다. Yamada¹¹는 poly-4-methylpentene/cyclohexene계 및 poly-4-methylpentene를 cyclohexene/cycloperoxide 혼합용매에 용해시켜 제조한 0.5 μ m 이하의 박막을 사용하여 산소부화 성능을 평가한 바, 선택성 및 투과성이 증대된 결과를 보고하였고, Idou¹²는 polydimethylsiloxane에 대하여 B.T.X 용매를 사용하여 제조한 0.05 μ m의 박막으로 산소부화 특성을 보고한 바도 있다. 또한 가장 최근의 연구로써 1989년에 Takada¹³ 등은 polytrimethylsililpropyne/hexane계로 0.05 μ m 박막을 제조하여 산소부화 성능을 검토한 결과, 기존의 고분자 재료보다 선택성 및 투과성이 우수한 성능을 나타낸 것을 보고한 바 있다.

본 연구에서는 그동안 실험하여 온 박막화를 위한 수면전개법을 이용하여 기체분리능을 향상시키기 위한 복합막을 개발하고자 투과성이 우수한 Cellulose Acetate(CA)와 선택성이 우수한 Polyvinylchloride(PVC)를 사용하여, 수면전개 복합적층막을 제조하여 이들 막에 대한 제조방법과 적층형태에 대한 효과를 검토하고 단일수면전개 적층막과의 기체투과특성을 비교하였다.

이 론

기체투과기구

기체분리막에 있어서 투과기구는 일반적으로 기체 투과경로인 기공의 크기에 의존된다. 다공성 막의 기체투과기구는 기체의 평균자유행로와 기공직경과의 비가 1보다 클때에는 ($\lambda/2r > 1$) 기체분자들간의 충돌보다는 기체분자와 기공벽간의 충돌이 지배적인 Knudsen flow model로 해석되며 기체투과계수는 기체 분자량의 제곱근에 반비례하고, $\lambda/2r < 1$ 때에는 기체분자와 기공벽간의 충돌 보다는 기체분자들간의 충돌이 지배적인 Poiseuille flow로 해석되며 기체투과계수는 투과기체의 점성에 비례하게 되는데

이때에는 분리막으로서의 기능을 잃게 된다. 한편 비다공성 막에서는 기공이라기 보다는 고분자 matrix의 분자간거리 또는 자유부피를 통하여 기체가 전달되는 Solution-Diffusion model로 해석된다.

다공성막 및 비다공성막에 있어서 flux와 기체투과계수와의 관계를 살펴 보면 다음과 같다.¹⁴

Porous Media

Poiseuille Flow :

$$J = \frac{B_0}{\eta} \frac{\bar{P}(P_h - P_l)}{L} \quad (1)$$

$$P_{pl} = \frac{B_0}{\eta} \bar{P} = \frac{r^4 \varepsilon (P_h + P_l)}{8RT \eta} \quad (2)$$

Knudsen Flow :

$$J = k_0 \frac{(P_h - P_l)}{L} \quad (3)$$

$$k_0 = \frac{8r^3}{3(2\pi RTM)^{1/2}} \quad (4)$$

Nonporous Media

Solution-Diffusion Model :

$$J = P_{DS} \frac{(P_h - P_l)}{L} \quad (5)$$

$$P_{SD} = DS \quad (6)$$

비대칭구조를 갖는 막은 비다공성 또는 미세다공인 표면층과 다공성인 지지층으로 구성되어 있어서 기체분리능은 표면층에 의하여 지배된다. 표면층이 비다공성인 경우는 Solution-Diffusion model 단독에 의한 분리기구가 적용된다. 그러나 표면층이 기체투과 방향에 대하여 비다공성과 미세다공성의 혼합형태로 공존되어 있는 경우 또는 기공 크기의 분포가 균일하지 않는 미세다공막에 있어서는 상기 기체투과기구의 병렬조합형에 의한 분리특성이 적용된다. Haraya¹⁵ 등은 투과기구를 Knudsen flow와 Solution-Diffusion model의 혼합형태로서 식(7)과 같이 나타내었으며, Kakuta¹⁶ 등은 Knudsen flow와 Poi-

seuille flow의 혼합형태인 식(8)과 같이 이루어진다고 제시하였다.

$$J = (k_0 + DS) \frac{\Delta P}{L} \quad (7)$$

$$J = (k_0 + \frac{B_0}{\eta} \bar{P}) \frac{\Delta P}{L} = K \frac{\Delta P}{L} \quad (8)$$

Pore Size

고분자막 표면에서 미세기공이 존재할때 미세기공의 크기는 다음 식에 의하여 구할 수 있다.¹⁷

$$r = \frac{16}{3} \frac{B_0}{k_0} \left(\frac{2RT}{\pi M} \right)^{1/2} \quad (9)$$

$$B_0 = \frac{\varepsilon r^2}{k q^2} \quad (10)$$

$$k_0 = \frac{4 \delta \varepsilon}{3k_1 q^2} r v \quad (11)$$

$$v = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \quad (12)$$

여기서 B_0 는 poiseuille flow에 관계하는 geometric factor이고, k_0 는 Knudsen permeability이며, v 는 기체분자의 평균운동속도이다. 또한 ε 는 porosity, q 는 tortuosity, r 은 기공크기이며, 상수 k 와 δ/k_1 는 모든 고분자에서 각각 2.5와 0.8을 갖는 고유값이다.

적층막의 기체투과모델

일반적으로 적층막에 있어서 투과계수는 적층배열이 기체투과방향에 대하여 직렬형태(Fig. 1)인 경우, 아래와 같은 Henis의 저항 model로 나타낼 수 있다.¹⁸

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{P_1} + \frac{1}{P_2} = \frac{1}{D_1 S_1} + \frac{1}{D_2 S_2} \quad (13)$$

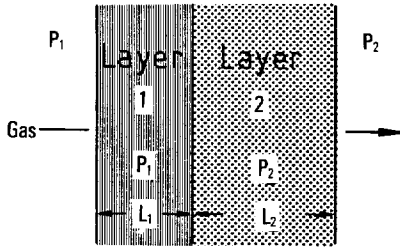


Fig. 1. Resistance model for gas permeation.

실 험

기체투과 실험에 사용되는 적층막은 일정농도로 제조된 고분자용액을 수면전개조에 떨어뜨려 고분자 용액을 전개시킨다. 수면위에 형성된 박막을 다공성 지지막위에 기포와 수포가 들어가지 않도록 하면서 일정횟수 적층시킨 후 상온에서 건조시킨 후 다시 진공 데시케이터 내에서 48시간 이상 감압건조하여 잔존 용매 및 수분을 완전히 제거시켜 투과막을 제조한다.

재 료 : 수면전개박막의 재료는 Sigma Co.의 Cellulose Acetate와 Aldrich Co.의 polyvinylchloride(Table 1)를 각각 사용하였으며, 전개용매는 Aldrich사의 Acetone과 tetrahydrofuran(THF) 등 여러종류의 특급시약(Table 2)을 사용하였다.

고분자용액의 표면장력 및 점도 : 고분자 농도변화에 따른 고분자용액의 표면장력은 고분자의 농도를 2wt%에서 15wt%까지 변화시켜 du Noüy surface tension meter(Nakamura Co.)를 이용하여, 또한 고분자 농도변화에 따른 고분자 용액의 점도는 cylindrical sensor type(RV-20-M5, Haake Co.) 점도계로 293K에서 측정하였다.

수면전개 : 고분자용액의 수면전개는 파라핀으로 전 처리한 수면전개조(15×20×3 cm, glass)에 273 K의 증류수를 채우고 수면을 안정시키기 위하여 전개조의 양단에 테프론봉을 장착한 후, micro-syringe로 고분자 전개용액을 일정량을 취하여 전개조의 가장자리에 적하하여 고분자막을 형성시켰다. 또한 박막의 막구조형상을 살펴보기 위하여 TEM촬영을

Table 1. Properties of Polymers

Properties	CA	PVC
Density	1.34	1.41
Tm	240	197
nd	1.475	1.406
MW	30000	60000

Table 2. Properties of Solvents

Solvent	γ (dyne/cm)	d(g/cm ³)	b.p.(K)	η (cp)
dioxane	36.9	1.03	374.1	1.20
THF	26.4	0.89	339.0	0.36
acetone	23.7	0.79	329.5	0.32
MEK	24.3	0.81	352.6	0.42
MIBK	23.6	0.80	390.0	0.54
cyclohexanone	34.5	0.95	428.6	1.80
methylenechloride	28.1	1.33	312.7	0.42
benzene	28.6	0.88	353.1	0.60
toluene	28.5	0.87	383.6	0.55
xylene	28.9	0.86	410.0	0.58
DMF	36.8	0.94	426.0	0.80
pyridine	38.0	0.98	388.0	0.88
water	72.8	1.00	373.0	0.89
hexane	18.43	0.66	342.0	0.29
cyclohexane	21.14	0.70	399.0	0.90
EtOH	22.75	0.789	338.0	1.08
MeOH	22.61	0.792	338.0	0.55
formamide	58.2	1.13	484.0	3.30
chloroform	27.14	1.50	331.0	0.54
carbontetrachloride	26.95	1.60	350.0	0.88

하였다.

한편, 제조된 적층막의 기체투과특성을 평가하기 위하여 본 실험에 사용된 고진공 기체투과장치를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 투과 Cell를 중심으로 하여 우측부분은 투과기체를 공급하는 고압부이며, 좌측부분은 투과된 기체의 압력변화를 측정하는 저압부이다. 또한 저압부로 투과된 기체의 투과계수는 다음식 (14)에 의하여 산출한다.

$$P = \frac{273}{76} \frac{V}{A} \frac{1}{T} \frac{L}{P_1} \frac{\Delta P}{\Delta t} \quad (14)$$

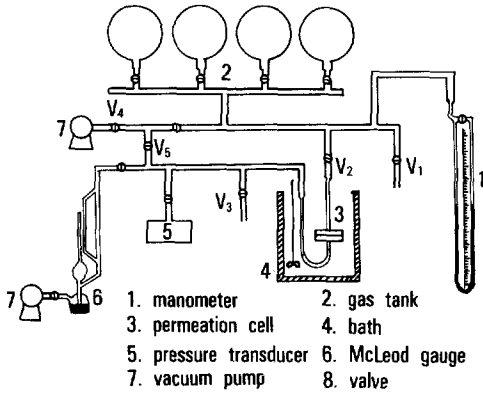


Fig. 2. High vacuum gas permeation apparatus.

Table 3. Properties of Gases

Properties	O ₂	N ₂
Diameter (Å)	3.50	3.70
Bond Length (Å)	1.21	1.10
T _b (K)	90.00	77.00
M. W (g/mol)	32.00	28.02
ε/k (K)	113.00	91.50
(CED) ^{1/2} (cal/cm ³) ^{1/2}	4.00	2.58
Density (g/cm ³ ×10 ³)	1.429	1.252
Viscosity (cp)	0.0178	0.0220
Mean Free Path (Å)	945	1019

여기에서 T는 측정온도, V, A는 저압부측의 부피와 투과면적이고 L은 막두께이며 $\Delta P/\Delta t$ 는 저압부측의 시간에 따른 압력변화이다. 실험에 사용된 기체의 물성을 Table 3에 나타냈다.

결 과

기체의 선택성과 투과성이 다른 CA와 PVC 고분자로 구성된 수면전개 복합막을 제조하여 기체투과성을 검토한 본 연구는, 먼저 단일 고분자의 적층막에 대하여 고분자의 농도, 적층횟수 및 조작조건등에 대한 영향을 살펴보고 그 다음에 복합막의 적층형태에 따른 기체투과 효과를 검토하였는 바 그 내용은 다음과 같다.

수면전개 단일적층막의 기체투과

수면전개 단일적층막에 대한 기체투과기구를 규명하기 위하여 조작압력변화에 따른 투과계수의 변화를 살폈는데 그 결과를 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다. 그 결과 CA와 PVC 단일적층막의 투과계수는 Fig. 3, 4에 나타난 바와같이 고분자의 농도와 적층횟수가 변화함에 따라서 압력에 대한 의존성이 서로 다르게 나타났다. 기체투과계수는 고분자의 농도가 낮거나 적층횟수가 작은 경우에는 압력의존성을 나타냈으나 고분자의 농도가 높아지거나 적층횟수가 증가할수록 압력의 영향을 받지 않았다. 즉 CA/Acetone계 5wt/10, PVC/THF계 3wt/40 적층막과 같이 고분자농도가 비교적 작을수록 기체투과계수는 다공성막에 가까운 압력의존성을 나타내어 투과거동은 Knudsen flow model의 경향을 나타내었다. 이 경우를 Barrer가 제시한 식(9)에 의하여 막의 평균기공의 크기를 구하였는데 CA 단일적층막은 27 Å, PVC 단일적층막의 경우는 20 Å이었다. 한편 CA 5wt/30, PVC 7wt/30과 같이 고분자농도가 큰 경우

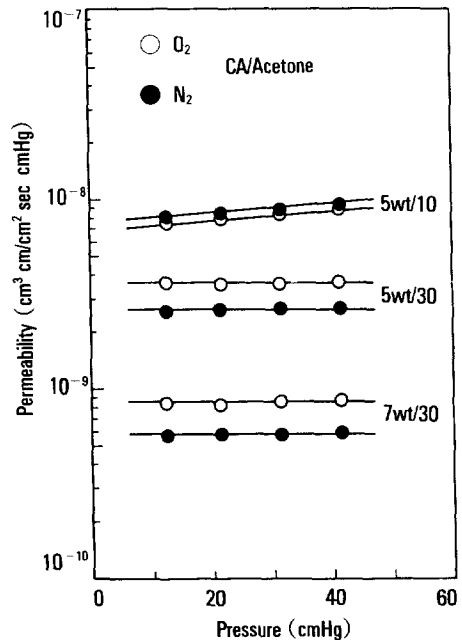


Fig. 3. Correlation between permeability and pressure for CA simple laminated membranes.

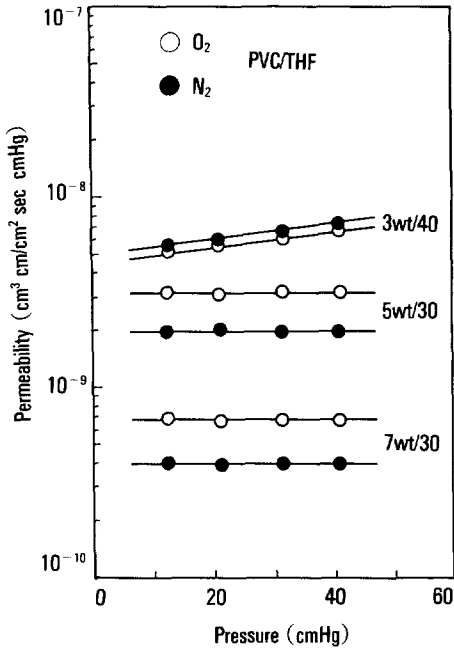


Fig. 4. Correlation between permeability and pressure for PVC simple laminated membranes.

에는 Fig. 3, 4에 나타난 바와같이 투과계수는 압력의존성을 나타내지 않게되어 비다공성막으로서의 투과거동인 Solution-Diffusion model로 해석될 수 있음을 보여 주었다. 또한 CA, PVC 수면전개막 모두 산소의 투과계수가 질소의 투과계수보다 높음을 나타내었는데 이는 유연법과 같은 다른 방법에 의하여 제조된 균질막과 유사한 결과이다.

투과계수에 대한 고분자의 농도효과를 검토하기 위하여 농도변화에 따른 투과계수변화를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 살펴 볼 수 있는 바와같이 CA 단일적층막과 PVC 단일적층막 모두 고분자의 농도가 증가함에 따라 투과계수는 감소하는 경향을 나타내었다. 그러나 고분자의 농도가 증가할수록 산소와 질소의 투과계수차가 증가하여 선택도는 증가하는 경향을 나타냈는데 이는 고분자용액의 농도가 증가할수록 표면장력이 증가하여 막의 응집구조가 더 치밀해져 가는 현상에 기인된 것으로 해석된다. 이는 앞서 발표한 수면전개 박막구조에 관한 논문¹⁹의 TEM사진의 결과에서도 확인할 수 있었다. 산소

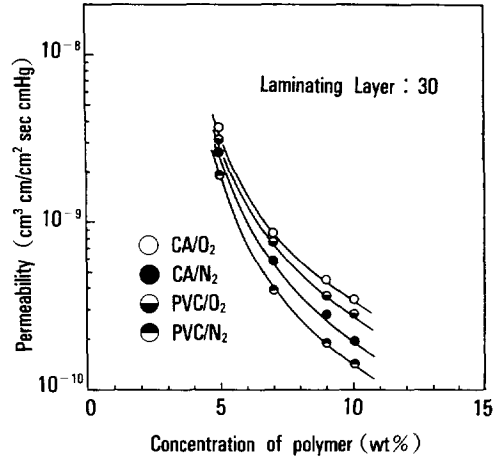


Fig. 5. Correlation between permeability and concentration of polymer for simple laminated membranes.

의 투과계수가 질소보다 높은 것은 Fig. 3, 4의 결과와도 일치된다. 또한 고분자의 농도증가에 따라 투과도가 비선형적으로 감소하는 현상은 고분자의 농도증가에 의한 고분자의 응집상태와 고분자용액의 전개면적, 그리고 적층 등에 의한 유효막두께의 변화에 기인하는 것이라 사료된다.

Fig. 6은 고분자의 농도가 5wt%, 10wt%로 일정한 경우, 수면전개박막의 적층횟수 변화에 따른 투과계수의 변화를 도시한 것으로, 적층횟수가 증가함에 따라 투과계수는 감소하는 양상을 보이고 있다. 수면전개 적층막의 적층횟수가 증가하는 것은 적층막의 두께가 증가함을 의미한다. 비다공성막에 있어서 기체투과계수는 막의 두께변화에 의존성이 없는 고분자의 고유물성이므로 막두께의 변화에 따른 기체투과계수의 변화가 없어야 함에도 불구하고, 적층횟수가 증가함에 따라 기체투과계수가 감소하는 현상을 나타내는 것은 적층막의 적층 사이에 막저항이 존재하기 때문으로 사료된다. 수면전개박막을 적층시킴으로서 적층된 박막과 박막 사이에 생성된 계면저항, 즉 blocking 등의 효과에 의하여 기체의 투과거동은 적층횟수에 영향을 받는 것으로 해석된다.

수면전개 복합적층막의 기체투과 특성

수면전개 적층막의 적층형태를 달리한 수면전개 복합적층막에서 CA-PVC 복합적층막은 기체투과방

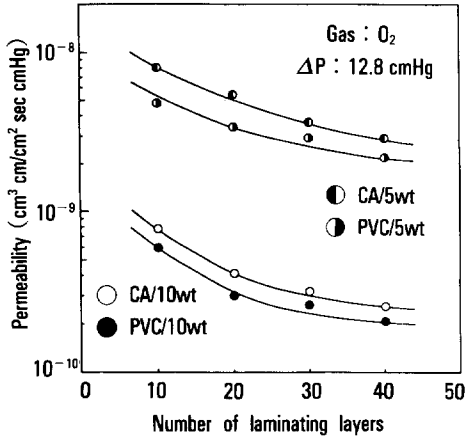


Fig. 6. Correlation between permeability and number of laminating layer for simple laminated membranes.

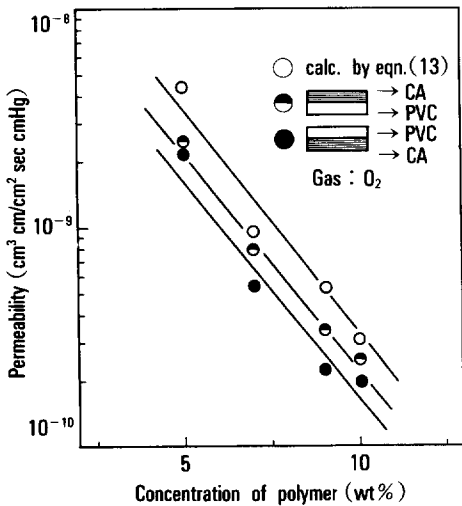


Fig. 7. Correlation between permeability and concentration for composite laminated membranes.

향에 대하여 표면에 CA박막을 적층시키고, 이면에 PVC박막을 적층시킨 형태의 복합적층막이며 PVC-CA 복합적층막은 그 역의 방법으로 적층시킨 복합적층막이다.

상기한 2가지 형태로 적층한 복합막에 대한 투과계수를 고분자들의 농도변화에 대하여 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 살펴볼 수 있는 바와같이 고분자의 농도변화에 따른 산소의 투과계수는 앞서 살

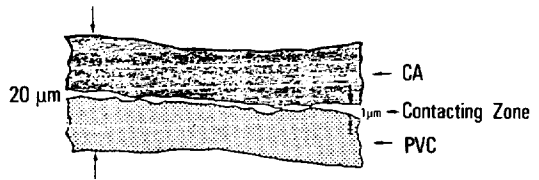
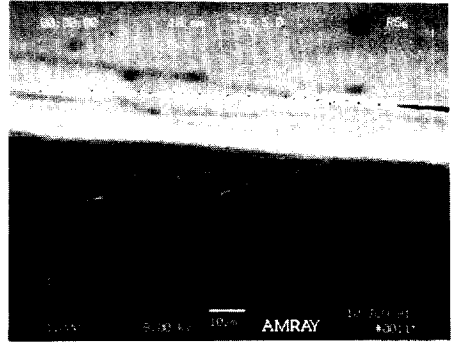


Fig. 8. SEM of crosssection and schematic diagram of CA-PVC composite laminated membrane.

핀 단일적층막에서와 같이 고분자의 농도가 증가할 수록 감소하였다. 또한 CA-PVC 적층막이 PVC-CA 적층막보다 투과계수가 크게 나타났는데 이는 주목할 만 하다. 이 결과는 Fig. 10에 나타난 바와같이 N₂기체에 대해서도 같은 경향을 나타내었다.

한편 CA-PVC 적층막과 PVC-CA 적층막 모두 앞서 이론에서 제시한 Henis의 저항모델식(13)에 의해서 구한 값보다 작은 값을 나타내었다. Henis의 저항모델에 의하면 복합적층막의 기체투과계수는 비다공성막에서는 일반적으로 같아야 할 것으로 기대되었다. 그 이유를 살펴보기 위하여 복합적층막에 대한 단면을 SEM 사진으로 촬영하여 이를 Fig. 8에 나타내었다.

Fig. 8의 SEM사진에서 윗쪽 부분은 CA만을 적층시킨 부분이며, 아래쪽 부분은 PVC만을 적층시킨 부분이다. 같은 종류의 고분자막을 적층시킨 부분은 CA와 PVC 모두 균일한 형상을 보여주는 반면 다른 종류의 고분자가 만나는 접촉계면부분에서는 불연속적인 접촉을 형성하고 있어서, 주름 또는 약간의 공간이 형성되어 있음을 알 수 있다. 이와같이 접촉계면부분이 기체투과에 있어서 전달적인 측면에서 저

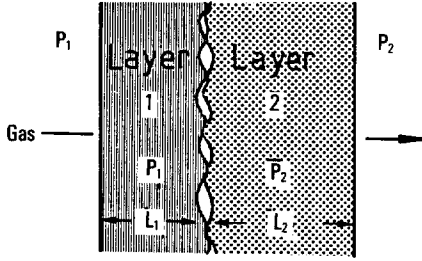


Fig. 9. Interfacial contact resistance model.

항으로 작용할 수 있을 것임을 알 수 있다. 그러므로 Fig. 8의 막의 단면구조와 Henis의 모델을 바탕으로 Fig. 9 및 식(15)와 같은 계면접촉저항모델(Interfacial Contact Resistance Model)을 제시하므로써 수면전개 복합적층막에 있어서 투과계수를 해석할 수 있었다.

계면접촉저항모델(Interfacial Contact Resistance Model)은 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{1}{P_t} = \frac{1}{P_1} + \frac{1}{P_R} + \frac{1}{P_2}$$

$$= \frac{1}{D_1 S_1} + \frac{RT}{k_c P} + \frac{1}{D_2 S_2} \quad (15)$$

즉 Fig. 7에 나타난 바와같이 복합적층막의 투과계수가 Henis모델에 의하여 계산된 투과계수보다 더 작게 나타난 것은 계면접촉저항모델 식(15)의 $RT/k_c P$ 의 항이 추가됨으로써 나타난 결과로 해석된다.

한편, Fig. 10에 복합막의 형태변화에 따른 N_2 의 투과계수의 변화를 나타내었다. Fig. 7의 O_2 의 투과계수에서 나타난 바와같이 CA-PVC복합막의 투과계수가 PVC-CA복합막의 투과계수 보다 더 크게 나타났다.

Fig. 11에는 복합적층막의 고분자의 농도변화와 배열형태에 따른 투과기체의 분리계수와와의 관계를 나타내었다. Fig. 11에 나타난 바와같이 고분자의 농도가 증가함에 따라 분리계수가 증가하였다. 기체 투과도에 있어서는 CA-PVC계 복합적층막이 PVC-CA계 복합적층막보다도 크지만, 질소에 대한 산소의 분리도는 PVC-CA계 복합적층막이 CA-PVC계

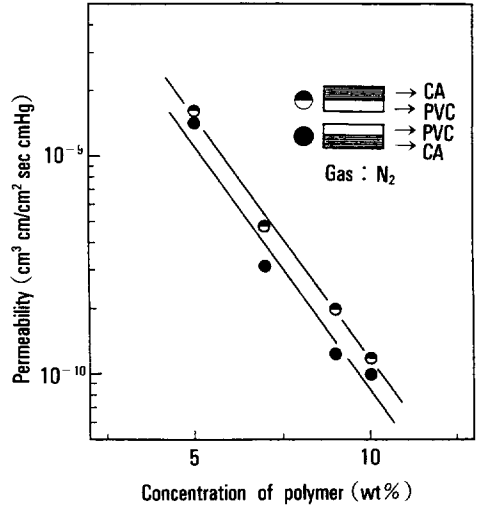


Fig. 10. Nitrogen permeability in composite membranes.

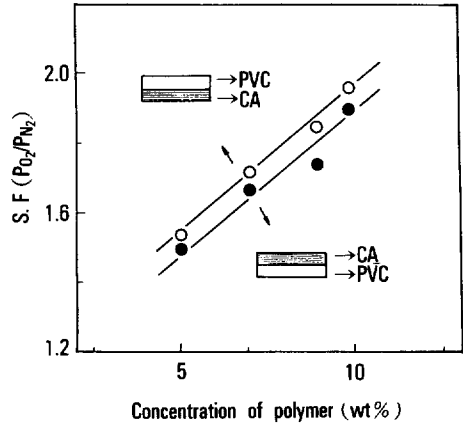


Fig. 11. Correlation between selectivity and concentration for composite laminated membranes.

복합적층막 보다도 우수한 경향을 보이고 있는데, 이는 투과도와 선택도의 증감이 상반되는 일반적인 경향과 일치한다. 고분자막의 선택도는 고분자막과 투과기체 간의 친화력에 의해 결정되는데, 이 친화력의 크기는 용해도 파라미터에 의하여 영향을 받는다. 본 실험에 사용된 고분자와 투과기체의 용해도 파라미터 값을 비교하여 보면, 고분자에 있어서는 PVC가 21.5, CA가 24.1의 값을 각각 나타내었으며, 투과기체의 경우 산소가 4.00, 질소가 2.58의

값을 각각 나타내었다. 그러므로 고분자막과 투과기체 간의 용해도 파라미터의 차, $|\delta p - \delta g|$,의 크기를 비교하여 보면 PVC가 CA보다 작다. 따라서 고분자막에 대한 투과기체의 친화력은 PVC가 CA보다 커 선택성은 PVC막에서 우수하게 나타나서 복합적층막에도 일치하는 경향을 나타냈다.

한편, CA-PVC, PVC-CA의 수면전개 복합적층막의 기체투과계수를 순수한 수면전개 단일적층막의 기체투과계수와 비교하여 보면, $CA > CA-PVC > PVC-CA > PVC$ 순의 크기를 나타내었다.

결 론

수면전개법에 의한 기체분리막의 제조를 위하여 기체(O_2 , N_2)의 선택성과 투과성이 서로 다른 CA, PVC로 구성된 단일적층막과 복합적층막을 제조하여 기체투과특성을 연구한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 수면전개 적층막의 기체투과거동은 고분자의 농도와 박막의 적층횟수에 영향을 받았으며, 고농도, 고적층막에서는 비다공성 균질막으로서, Solution-Diffusion model에 따랐고 비교적 고분자의 농도가 작은 경우에는 Knudsen flow model에 따르는 다공성막으로 해석되었다. Knudsen 모델을 따르는 경우 기공의 크기는 CA/Acetone계가 27 \AA , PVC/THF계가 20 \AA 이었다.

2. 수면전개 복합적층막의 기체투과계수는 고분자 배열순서에 따라 다르게 나타났는데, CA-PVC막이 PVC-CA막 보다 우수하였고 분리계수는 PVC-CA막이 CA-PVC막 보다 우수하였다.

3. 수면전개 복합적층막의 기체투과계수는 CA와 PVC 단일적층막의 투과계수들의 중간범위의 값을 보였는데, 이를 계면접촉저항을 고려한 저항모델(Interfacial Contact Resistance Model)로서 해석할 수 있었다.

감사 : 본 연구는 1989년도 문교부 신소재 분야 연구지원에 의하여 이루어졌음을 감사드립니다.

NOMENCLATURE

- B_0 : geometric factor
- D : diffusivity(cm^2/sec)
- J : permeation flux($\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \text{ sec}$)
- K : combined permeability($\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/\text{cm}^2 \text{ sec cmHg}$)
- k_0 : permeability of Knudsen($\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/\text{cm}^2 \text{ sec cmHg}$)
- k_c : individual mass transfer coefficient(cm/sec)
- L : membrane thickness(cm)
- M : gas molecular weight(g/mole)
- \bar{P} : mean pressure(cmHg)
- ΔP : pressure difference(cmHg)
- P : gas permeability($\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/\text{cm}^2 \text{ sec cmHg}$)
- r : mean pore radius(cm)
- R : gas constant($1 \text{ atm}/\text{mol K}$)
- S : solubility($\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3 \text{ atm}$)
- t : time(sec)
- T : temperature(K)
- α : separation factor
- λ : mean free path(cm)
- ϵ : porosity
- q : tortuosity
- v : average molecular velocity(cm/sec)
- ϵ/q^2 : effective porosity
- η : viscosity($\text{g}/\text{cm sec}$)

Subscript

- h : high pressure side
- l : low pressure side
- p : polymer
- pf : Poiseuille flow
- SD : solution-diffusion

참 고 문 헌

1. H. K. Lonsdale, *J. Membr. Sci.*, **10**, 81 (1982).
2. 龍澤 章, “필름막의 科學”, *纖維と工業*, **40**, 229 (1984).
3. M. Kawakami et. al., *J. Membr. Sci.*, **19**, 249 (1984).
4. T. Kajiyama, S. Washizu, and Y. Ohmori, *J. Membr. Sci.*, **24**, 73 (1985).
5. S. B. Choi et. al., *Polym. J.*, **21**, 433 (1989).
6. J. M. S. Henis and M. K. Tripodi, *J. Membr. Sci.*, **9**, 233 (1981).
7. S. T. Hwang and J. M. Thorman, *AIChE J.*, **26**, 558 (1980).
8. 金原 繁, “薄膜의 基本技術”, 東京大學出版會, 1985.
9. W. J. Ward, W. R. Browall and R. M. Salemme, USP 3874986.
10. W. R. Browall, 특개공 51-121,485.
11. 山田建孔, 特開公 54-41,808.
12. 以東良將, 特開公 57-19,060.
13. 高田耕一 外, 高分子論文集, **46**, 1 (1989).
14. 中川 勤, “膜のはたらき”, 共立出版, 1985.
15. K. Haraya, et. al., *J. Chem. Eng. Jpn.*, **19**, 431 (1986).
16. A. Kakuta, O. Ozaki, and M. Ohno, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **16**, 3249 (1978).
17. H. Yasuda and J. T. Tsai, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 805 (1974), *ibid.*, **18**, 3,229 (1980).
18. J. M. S. Henis and M. K. Tripodi, *J. Membrane Sci.*, **8**, 233 (1981).
19. B. S. Kim, et al., Membrane(Korea), on proceeding.