

특별강연 IV

수면전개 복합막의 기체투과 특성에 관한 연구

Gas Permeation Characteristics of Water-Casting Composite Membrane

Suk Tae Nam

Dept. Chem. Eng., Dongguk Univ.

1. 서 론

혼합물을 분리하기 위한 기능성 고분자 박막을 제조하는 방법으로는 건·습식제조법, 수면전개법, 스핀유연법, 고분자용액 도포법, Langmuir-Blodgett법 등의 고분자 용액법과 플라즈마 중합법, 방사선중합에 의한 in situ 중합법 등이 있다. 이 중에서 수면전개법은 고분자용액과 물과의 표면장력 차이에 의하여 박막을 제조하는 방법으로서 그 제막공정이 비교적 간단하고, 타 방법보다 박막생성이 용이하고 재현성이 우수한 방법으로 알려져 있다.

본 연구에서는 기체분리용 고분자 분리막을 박막화하기 위하여 기체의 선택도와 투과도가 서로 상이한 celluloseacetate(CA), polyvinylchloride (PVC) 및 polystyrene(PS) 등의 고분자용액을 사용하여 수면전개법에 수면전개기구와 박막의 구조적 특성을 연구하였고, 또한 기체 분리막으로서의 이 수면전개막을 개발하기 위하여 CA, PVC, PS 단일 적층막, CA-PVC 복합적층막, PVC/PS 혼합적층막의 형태로 제막하여 기체분리효과를 검토하였다.

2. 이 론

1) 교대적층막

일반적으로 적층막에 있어서 투과계수는 적층배열이 기체투과방향에 대하여 직렬형태(Fig. 4)인 경우, 아래와 같은 Henis의 저항 모델로 나타낼 수 있다[35].

$$\frac{1}{P} = \frac{l_1}{P_1} + \frac{l_2}{P_2} = \frac{l_1}{D_1 S_1} + \frac{l_2}{D_2 S_2} \quad (1)$$

2) 혼합적층막

2성분계 혼합 고분자용액으로 제조된 고분자막은 크게 나누어 상분리되어진 경우와 분산상과 연속상으로 혼합되어진 막으로 구별될 수 있다. 두

종류 고분자가 micro 상분리를 하고 있는 경우의 투과모델은 기체투과방향에 대하여 직렬과 병렬로 상분리되어 있는 형태에 따라 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$\text{Parallel model} : P = V_A P_A + V_B P_B \quad (2)$$

$$\text{Series model} : P = \frac{1}{\{(V_A/P_A) + (V_B/P_B)\}} \quad (3)$$

여기에서 P_A , P_B 는 homopolymer A, B의 투과계수이며, V_A , V_B 는 혼합분율을 나타낸다. 실제의 투과계수값은 이들 단일 고분자의 투과계수값의 중간값을 가진다.

또한 A, B 2성분의 고분자가 분산상과 연속상으로 되어있을 경우, 기체투과계수는 식(4)와 (5)로 나타나는 Maxwell의 투과모델이 적용된다.

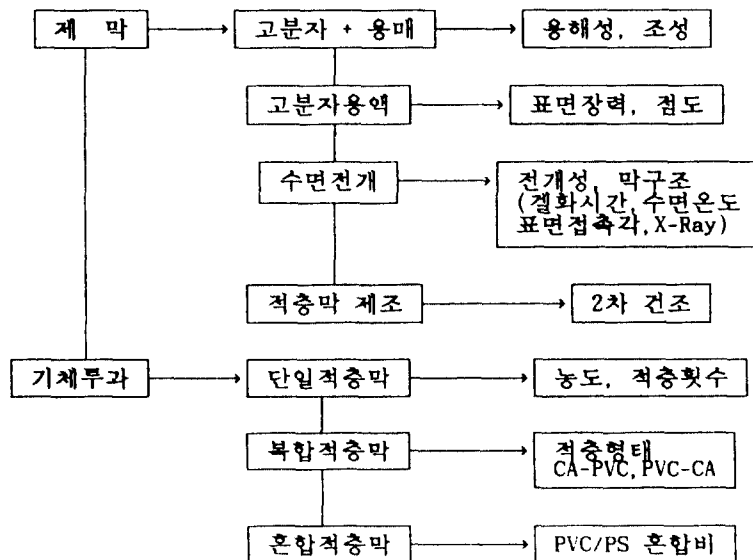
Maxwell model-1 (A성분 고분자가 연속상일 경우)

$$P = P_A \frac{\{P_B + 2P_A - 2V_B(P_A - P_B)\}}{\{P_B + 2P_A + V_B(P_A - P_B)\}} \quad (4)$$

Maxwell model-2 (B성분 고분자가 연속상일 경우)

$$P = P_B \frac{\{P_A + 2P_B - 2V_A(P_B - P_A)\}}{\{P_A + 2P_B + V_A(P_B - P_A)\}} \quad (5)$$

3. 실험



4. 결과 및 고찰

수면전개 단일적층막에 대한 기체투과기구를 규명하기 위하여 조작압력 변화에 따른 투과계수의 변화를 살폈는데, 그 결과를 Fig.1에 나타내었다. CA와 PVC 단일적층막의 투과계수는 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. 투과계수와 분자량 $M^{1/2}$ 과의 관계에서 CA/Acetone계 5wt%/10, PVC/THF계 3wt%/40, PS/THF계 7wt%/30회 단일 적층막의 투과계수는 투과기체의 분자량이 작을수록 선형적으로 증가하는 Knudsen flow model 투과거동을 나타내지만 고분자농도와 적층횟수가 비교적 높은 적층막에 비하여 기체투과계수는 약간의 압력의 의존성을 나타내었다. 이와같은 현상의 결과로 이들 막에 있어서 기체투과거동은 Poiseuille flow의 존재영향도 확인할 수 있었으며, 상기 적층막의 기체투과거동은 Poiseuille flow와 Knudsen flow model의 혼합형태를 나타내는 것으로 해석할 수 있었다.

Fig. 2에는 교대적층막의 고분자의 농도변화와 배열형태에 따른 투과기체의 분리계수와와의 관계를 나타내었다. 고분자의 농도가 증가함에 따라 분리계수가 증가하였다. 기체투과도에 있어서는 CA-PVC계 교대적층막이 PVC-CA계 교대적층막보다도 크지만, 질소에 대한 산소의 분리도는 PVC-CA계 교대적층막이 CA-PVC계 복합적층막보다도 우수한 경향을 보이고 있는데, 이는 투과도와 선택도의 증감이 상반되는 일반적인 경향과 일치한다. 고분자막의 선택도는 고분자막과 투과기체간의 친화력에 의해 결정되는데, 이 친화력의 크기는 용해도 매개변수에 의하여 영향을 받는다. 본 실험에 사용된 고분자와 투과기체의 용해도 매개변수값을 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 투과기체간의 용해도 매개변수의 차, $|\delta_p - \delta_g|$ 의 크기를 비교하여 보면 PVC가 CA보다 작다. 따라서 고분자막에 대한 투과기체의 친화력은 PVC가 CA보

다 커 선택성은 PVC막에서 우수하게 나타나므로 고대적층막에서도 일치하는 경향을 나타냈다.

Fig.3에 혼합비율에 따른 O₂와 N₂의 투과계수를 나타내었다. PS의 혼합비율이 증가함에 따라 기체투과계수는 증가하였지만 O₂와 N₂의 투과계수비인 분리능은 감소하였다. 반면 PVC의 혼합비율이 증가하면 기체투과계수는 감소하고 분리능은 증가하였다. 이와 같은 결과로써 PS는 투과성에 영향을 미치고 PVC는 선택성에 지배적인 영향을 주었음을 알 수 있었다. 또한 용해도 매개변수값이 작은 PS(10.55)가 PVC(11.33)에 첨가됨으로써 PS, PVC 단일 적층막에 비하여 투과계수와 분리계수가 증가하였다.

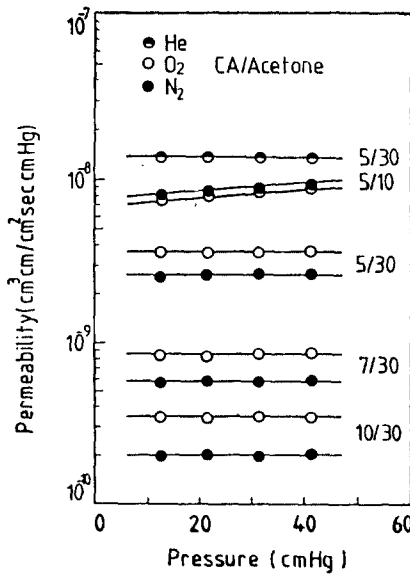


Fig. 1. Variation of gas permeability with changing the pressure for CA membranes.

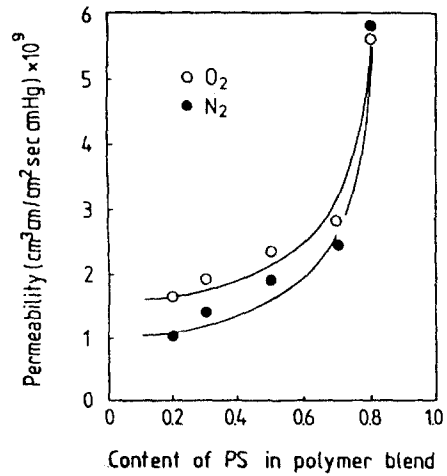


Fig. 3. Variation of He and O₂ permeability with changing the PS blend ratio.

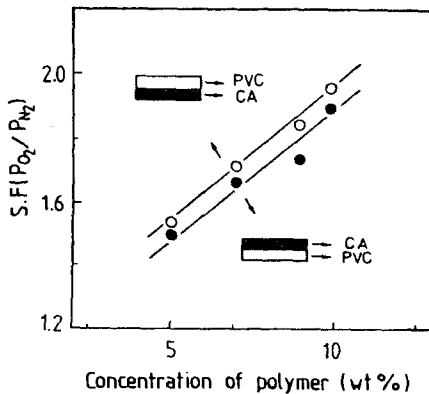


Fig. 2. Correlation between separation factor and concentration of polymer for composite laminated membranes.

Reference

- 1) 山田建孔, 特開公 54-41808
- 2) idem, 54-56985
- 3) idem, 59-62305
- 4) 藤村保夫, 高分子論文集, 41, 77(1984)
- 5) 以東將良, 特開公 57-19060
- 6) 高田耕一 外, 高分子論文集, 46, 1(1989)