

연속흐름방식에 의한 기체투과특성 측정 및 분석

염충균* · 이정민 · 홍영택* · 김성철*

한국화학연구소 응용화학연구부 화학공정연구센터

*한국과학기술원 화학공학과

(1999년 5월 12일 접수, 1999년 7월 13일 채택)

Evaluation of Gas Transport Parameters through Dense Polymeric Membranes by Continuous-Flow Technique

C. K. Yeom[†], J. M. Lee, Y. T. Hong*, and S. C. Kim*

Chemical Process and Engineering Center, Applied and Engineering Chemistry Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, P.O.Box 107, Yusong, Taejon 305-606, South Korea

*Center for Advanced Functional Polymers, Korea Advanced Institute of Science and Technology, 373-1, Kusung-dong, Yusong, Taejon 305-701, South Korea

(Received May 12, 1999, Accepted July 13, 1999)

요 약 : 비다공성막을 통한 기체 투과성분의 투과 transient와 투과 조성을 on-line방식으로 측정할 수 있는 기체 투과장치를 개발하였다. 측정은 연속흐름방식으로 이루어지며 측정된 투과 transient로부터 여러 가지의 투과 특성 즉, 투과계수, 확산계수, 용해계수 등을 동시에 평가할 수 있다. 잘 알려진 유리상 고분자인 두 가지 폴리이미드막과 고무상의 고분자인 실리콘막을 선택하여 여러 가지의 기체투과 특성들을 측정하여 문헌치와 비교함으로써 투과장치 및 측정방법에 대한 신뢰성, 정확성을 확인하였다. 또한 측정된 투과 transient를 분석함으로써 막을 통한 기체 투과거동을 좀더 자세하게 다양하게 분석할 수가 있었다.

Abstract : A novel permeation apparatus was developed which could make the on-line measurements of both flux transient and permeate composition in gas permeation. The measurement by using the permeation apparatus was based on the continuous-flow technique. The transient measurement allowed the simultaneous determinations of permeation characteristics, such as, permeability, diffusion and solubility coefficients, and activation energies only with one experiment. The apparatus performance was illustrated by conducting the permeation of pure gases through two glassy polyimides and a rubbery poly(dimethylsiloxane) membranes, respectively. A comparison of the permeation characteristics determined from the flux transients was made with the literature values for verifying the confidence and accuracy of the measurement. Also, the analysis of the permeation transients obtained was carried out for the close investigation of the permeation behaviors of gases through membrane.

1. 서 론

일반적으로 기체투과특성들은 정상상태 투과법을 기초로 한 time-lag법[1, 2]을 사용하여 측정하고 있

다. 이 방법으로 투과도와 막두께 평균 확산계수를 구할 수가 있는데 투과속도 및 투과량을 질량분광기에 의해 혹은 하부압력 변화를 측정하여 간접적 혹은 상대적으로 결정하였다. 그러나 이들 측정방법들은 절대

값을 갖는 투과속도 측정이 아니어서 상대적인 투과 속도비를 구한다든지 혹은 막과 친화력이 좋은 투과물, 예를 들면 친수성 막을 통한 물 투과분석에는 문제가 있다. 또한 이 방법은 다음과 같은 문제점들 때문에 측정의 정확도나 응용에 제한성이 있다.

- 막 상하부에서의 leaking (vacuum leaks and system outgassing)
- 막하부 장치표면에 투과기체 흡착
- 시간 소모적 측정법

time-lag법의 이러한 문제점들을 해결하기 위하여 연속흐름법[3-5] 확립되었다. 연속흐름법에서는 막을 통해 투과된 막하부의 투과물을 연속적으로 외부로 흘려보내면서 이때 발생한 흐름을 시간에 따라 감지하여 비정상상태에서의 투과 transient를 측정하기 때문에 일종의 동적 투과법(dynamic permeation)이라 할 수 있다. 이러한 동적 투과법은 투과거동의 kinetic 특성의 평가에 매우 중요할 뿐 아니라 상기에서 언급한 time-lag법의 문제점에 의한 error 발생을 최소화할 수 있어 투과특성을 보다 신속 정확하게 측정할 수 있다. 그러나 지금까지 확립된 연속 흐름법에도 측정체계에 보완되어야 할 미비점들이 있기 때문에 부각된 장점에 비해 그리 활발하게 활용되지 못하고 있는 실정이다[6].

본 연구팀에서는 그 동안 정상상태뿐 아니라 비정상상태에서도 시간에 따른 액체 투과속도 뿐 아니라 투과조성을 직접 측정할 수 있는 연속흐름법의 액체 투과용 투과측정장치를 개발하였다[6-10]. 이 장치로 측정된 투과 transient로부터 액체 투과물의 확산계수, 용해도 뿐 아니라, 투과, 확산, 용해시 활성화에너지들을 구할 수 있는 방법을 확립하였다. 이들 측정된 값들을 문헌치와 비교한 결과 잘 일치함을 보였으며 본 장치에 대한 신뢰성, 정확성을 확인할 수가 있었다. 본 측정방법의 특징은 측정이 신속, 정확하게 이루어질 뿐 아니라 여러 가지 투과특성을 동시에 측정할 수가 있다는 것으로 투과거동 및 kinetics 연구에 대한 새로운 해석을 제시할 수 있는 등 다양한 연구를 수행할 수 있다.

본 연구에서는 이 측정방법을 기체투과에도 활용할 수 있도록 기체투과에 적합하게 액체용 투과장치를 보완, 개발하였다. 개발된 장치는 증기투과, 기체투과에 사용할 수 있도록 고안되었다. 장치의 성능을 확인하기 위하여 잘 알려진 유리상 고분자인 두 가지의 2,2-bis(3,4-dicarboxyphenyl) hexafluoropropane dianhydride(6FDA)계 폴리이미드막과 고무상 고분자

인 실리콘막을 선택하여 여러 가지의 기체투과 특성들을 측정하여 문헌치와 비교함으로써 투과장치 및 측정방법에 대한 신뢰성, 정확성을 증명하였다. 또한 측정된 투과 transient를 분석함으로써 막을 통한 기체 투과거동을 좀더 자세하고 다양하게 분석할 수가 있었다. 본 연구에서는 전 연구[6, 7]와 마찬가지로 막을 통한 투과거동 연구보다는 장치의 효용성 확인에 초점을 맞추었다. 현재 실제 기체혼합물에 대한 투과연구를 본 장치를 이용하여 수행하고 있으며 이것은 흡수 및 확산단계에서의 투과거동 뿐 아니라 특히 coupling 현상, relaxation을 분석하는데 매우 효과적이고 중요한 결과를 얻고 있는데[8] 이에 대한 결과는 추후 발표하고자 한다.

2. 실험

2.1. 시료

폴리이미드막 제조를 위하여 합성에 사용한 단량체 디안하이드라이드(dianhydride)로는 2,2-bis(3,4-dicarboxyphenyl) hexafluoropropane dianhydride(6FDA) (Hoechst, 독일) 디아민으로는 diamino mesitylene (DAM)과 4,4-oxydianiline(ODA) 등 두 가지(Tokyo Chemical, 일본)를 사용하였다. 디안하이드라이드는 정제 없이 사용하였으며 디아민은 에탄올 속에서 재결정을 거친 후 사용하였다. Dimethylacetamide(DMAC)와 노말헥산은 Junsei Chemical (일본)에서 구입하였다. Poly(dimethylesiloxane) (PDMS)(GE655, General Electric, 미국)은 동양실리콘에서 제공하였으며 이는 두 part로 이루어졌는데 part A는 말단기가 비닐기로 이루어진 PDMS 올리고머이며 part B는 활성수소가 붙어 있는 PDMS 올리고머와 백금촉매의 혼합물이다. DMAc는 분자체를 이용하여 탈수한 후 사용하였으며 노말헥산과 PDMS는 추가 정제 없이 그대로 사용하였다.

2.2. 폴리이미드 합성 및 분석

실온, 질소 분위기 하에서 DMAc에 녹아 있는 두 디아민 용액에 각각 정량의 6FDA를 서서히 투입, 교반시키면서 10 wt% 함량의 poly(amic acid) 용액을 제조하였다. 제조한 poly(amic acid) 용액을 DMAc를 넣어 5 wt%로 희석시킨 후 aceticanhydride와 trimethylamine의 혼합물을 첨가시켜 실온에서 1시간, 60 °C에서 3시간동안 교반하면서 이미드화 반응을 시킨다. 이 반응용액을 메탄올에 넣으며 합성된 폴리이미드가 침전된다. 침전된 폴리이미드를 메탄올로 여러

번 세척한 후 70°C에서 24시간 진공 건조시킨다.

합성된 폴리이미드의 d-spacing은 CuK 방사원을 사용한 신타레이션 계수관 검출기가 부착된 wide angle X-ray diffractometer(Model D/MAX IIIB, Rigaku)을 이용하여 측정하였으며 비중은 노말헥산과 클로로포름용액으로 충전된 비중구배관을 사용하여 23°C에서 측정하였다. Inherent 점도는 Cannon-Fenske 점도계(No.75)를 사용하여 DMAc속 0.5 g/dL 농도의 점도를 30°C에서 측정하였으며 유리전이온도는 differential scanning calorimetry(DSC, TA Instrument model 2910)를 사용하여 질소분위기 하에서 승온속도 10 °C/min에서 측정하였다.

2.3. 막제조

2.3.1. 폴리이미드막

DMAc에 폴리이미드를 녹여서 10 wt% 함량의 용액을 제조하여 필터 처리한 후에 도포용액을 제조하였다. 도포용액을 유리판에 부어 닥터블레이드 도포기로 일정두께로 도포한 후 60°C에서 4시간동안, 120°C에서 4시간동안 그리고 150°C에서 2시간동안 연속적으로 진공 건조하였다. 그런 후 찬물에 담가 막을 유리판에서 떼어내어 80°C에서 24시간, 250°C에서 24시간동안 진공 건조하여 폴리이미드막을 제조하였다. 제조된 막의 두께는 28~30 μm이었다.

2.3.2. PDMS막

part A와 part B를 9/1 비율로 노말헥산에 녹여 도포용액을 제조하였다. 일정량의 도포용액을 유리 페트리디쉬(petri dish)에 넣고 후드 안에서 건조한 후 100°C에서 2시간 동안 가교반응 시켰다. 이때 가교반응은 백금 촉매 하에서 활성 수소가 비닐기를 공격함으로써 부가반응에 의해서 일어난다. 제조된 막두께는 160 μm이었다.

2.4. 투과장치

기체투과 측정장치는 기본적으로는 액체투과 측정장치들[9, 10] 보완한 것으로 크게 3부분, 즉 기체 및 증기 공급시스템, 멤브레인 셀, 투과특성 측정시스템 등으로 이루어졌다(Fig. 1).

2.4.1. 공급시스템

공급시스템은 두 부분으로 나누어지는데 즉 기체 공급 시스템과 휘발성 유기물(VOC) 증기 발생 및 공급 시스템으로 이루어졌다. 이로부터 기체투과 및 VOC 증기투과 특성의 측정이 가능하다. 기체 공급은 역압력 조절기 및 아날로그, 디지털 압력 조절기들에 의해서 공급 압력이 정확히 조절되며 또한 micro-valve에 의해서 기체의 공급속도를 조절할 수 있다. 또한 기체투과 측정시 일시적인 기체 압력의 변화를 막기 위해서 1.5 liter 용량의 buffer tank를 설치하였

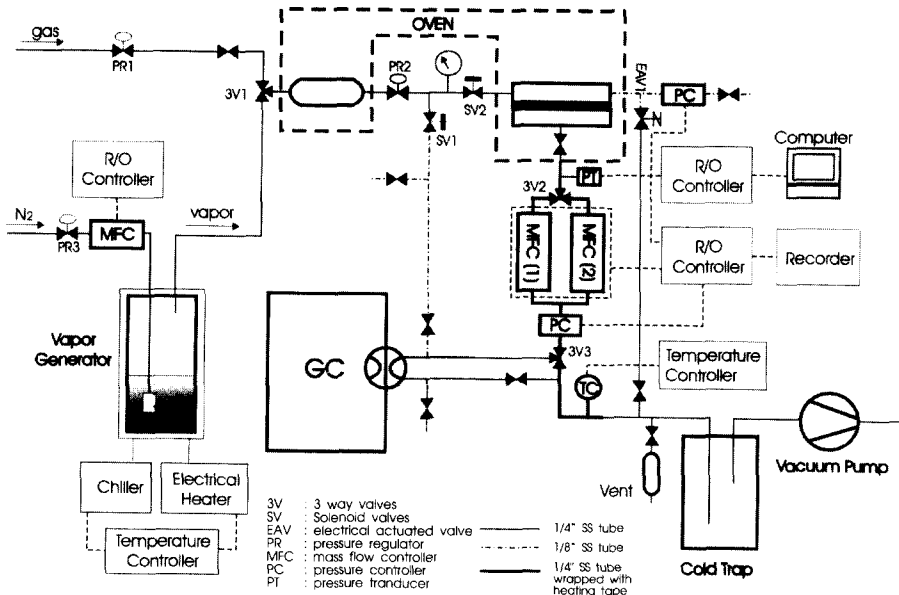


Fig. 1. A schematic representation of permeation apparatus.

다. VOC 증기 발생을 위해서 2 liter 용량의 증기발생기가 설치되어 있는데 발생기안에 일정량 액체 VOC를 넣고 여기에 기체를 일정속도로 공급해주면 기체가 액체 VOC를 지나갈 때 기포화되면서 기포 속에 증기화된 VOC가 포함되어 일정 조성의 VOC 증기/기체 혼합물이 제조된다. 이 증기 발생기의 정확한 온도조절을 위해서 냉각, 가열 기능을 가지고 있는 열교환기와 연결되어 있어 증기 발생기의 온도를 $-10\sim 100^{\circ}\text{C}$ 까지 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 정확도로 조절이 가능하다. 또한 증기발생기에 공급되는 기체의 공급속도를 조절하기 위해서 질량흐름조절기(mass flow controller)가 장착이 되어 있으며 증기/기체의 혼합물의 압력 조절은 앞에서 언급한 기체 공급압력 조절시스템을 공유하게 되어있다. 그리하여 기체공급 압력 및 속도, 증기발생기 온도 등을 조절함으로써 제조되는 증기/기체의 혼합물 조성을 정확히 제어할 수가 있으며 공급시스템과 가스크로마토그래피(GC)와 연결되어 있어 직접 제조된 증기/기체 혼합물의 조성을 측정, 확인할 수 있다.

2.4.2. 멤브레인 셀

멤브레인 셀은 스테인레스 스틸로 이루어져 있으며, 막유효 면적이 12.5 cm^2 이다. 막은 셀 내부에 기공성 스테인레스 스틸판과 여과지에 의해 지지되어 장착이 되며 이중 O-ring에 의해 leaking을 최소화하였다. 전 멤브레인 셀이 heating oven 속에 설치되어 있어 셀의 온도를 실온에서 150°C 까지 조절이 가능하다. 막을 셀안에 장착한 후 측정하기 전에 막의 상부와 하부 공간을 동시에 진공을 걸어주어 압력이 0.2 torr 미만이 되었을 때 두 개의 솔레노이드 밸브와 전기작동밸브를 동시에 작동시켜 by-pass되고 있는 제어된 압력하의 공급기체를 막의 상부공간으로 유입시킨다. 일반적으로 공급기체 유입시 갑작스런 부피팽창에 의해 막의 상부공간에 일시적인 압력강하가 일어나다 제어압력으로 회복된다. 이때 발생하는 압력강하와 제어압력으로 회복되는 시간을 최소화하는 것이 투과 transient 측정의 정확성을 높이는 것이다. 본 장치에서 공급기체 유입시 압력변화는 유입전 초기압력에서 제어공급압력까지 거의 step 변화를 보이고 있어 압력강하의 현상은 무시할 수가 있다. 공급기체가 막 상부공간으로 유입되면서 막을 통한 기체투과가 발생하게 된다.

2.4.3. 투과특성 측정시스템

투과특성 측정시스템은 막하부 압력측정기, 질량흐름 측정기(MFC, mass flow controller)와 가스크로

마토그래피(GC)로 이루어져 있다. 또한 하부 line의 이 부분은 heating band로 싸여져 있고 PID 온도조절기에 의해 막 하부쪽 온도를 조절할 수가 있으며 또한 저압용 디지털 압력조절기를 사용하여 막 하부 압력을 조절할 수가 있다. 이 측정system을 통하여 시간에 따른 막특성들이 on-line 방식으로 측정된다.

막하부 공간의 압력을 측정하는 압력 측정기는 $10^{-5}\text{ mbar}\sim 2\text{ bar}$ 범위 압력을 측정할 수 있도록 이중 센서(pirani, piezo 센서)가 장착이 되어 있으며 컴퓨터와 연결되어 있어 data acquisition이 가능하며 시간에 따른 압력변화를 그래프로 나타내준다. 사용된 MFC(Brooks, Japan)는 용량이 1000, 100 SCCM의 두 개를 사용하여 고 투과도, 저 투과도용으로 구분하여 사용하였다. 또한 MFC 양쪽에 걸리는 압력강하를 최소화할 수 있도록 조정되어 있어 낮은 하부압력을 유지할 수가 있다. MFC의 read-out은 디지털로 표시되므로 투과속도가 매우 작을 경우 감지하기가 어렵기 때문에 recorder(7155B Recorder, Hewlett Packard)를 MFC와 직접 연결하여 발생하는 미세한 전압변화조차도 감지될 수 있도록 하였는데 사용된 recorder의 민감도는 최대 0.02 mV/cm이다. Recorder에 MFC에서 감지된 전압변화가 시간에 따라 기록되며 이는 다시 투과속도 변화로 전환되어 기록된다. 본 장치에서는 두 가지 투과 transient 곡선을 동시에 얻을 수가 있는데 즉 시간에 따른 하부압력 변화 곡선과 시간에 따른 투과속도 변화곡선을 각각 얻을 수 있다. 이 두 가지 transient 곡선 형태는 거의 동일하지만 투과가 매우 빠른 경우 압력변화 곡선이 좀더 정확한 transient 곡선을 보여주나 이 곡선 값들은 정상상태의 투과속도에 대한 시간에 따른 투과속도의 비율 값이므로 절대값의 투과속도를 얻을 수가 없다. 반면에 투과속도변화의 곡선은 빠른 투과경우에 비정상상태에서는 응답시간(response time) 측정 정확성은 떨어지지만 정상상태의 투과속도는 정확하게 측정이 되므로 절대값의 정상상태의 투과속도를 직접 얻을 수 있다. 그러므로 압력 변화에 대한 곡선은 확산계수 측정시 사용하고 투과속도 변화곡선은 투과계수 평가에 주로 사용하는 등 서로 보완적으로 이용되기 때문에 매우 정확한 특성평가를 할 수 있으며 $30\text{ }\mu\text{m}$ 막두께를 기준으로 했을 경우 1×10^{-4} barrer까지의 투과계수를 측정할 수 있다.

투과물의 조성을 분석하기 위해서 FID, TCD 검출기가 장착되어 있는 GC(5890 Series II Plus, HP)가 설치되어 있는데 PoraPak Q 충전제가 들어있는 6피트 길이, 1/8인치 직경의 packed column이 내장되어 있다. 또한 압축공기로 작동되는 자동 injector(6-port

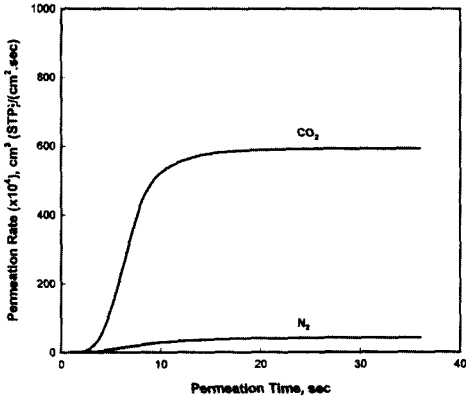


Fig. 2. Flux transients of pure gases against operating time through PDMS membranes at 40°C and 0.5 MPa of feed pressure.

valve)가 장착되어 있어 투과물 조성이 on-line방식으로 측정된다. 투과물의 응축을 위하여 cold trap II를 사용하는데 이는 2단계 냉각방식의 급속 냉동기(제이오텍, 한국)가 장착되어 있어 공정 중에 -90°C의 미만의 온도를 유지할 수 있다. 모든 측정은 4 torr미만의 막하부 압력 하에서 이루어졌다.

2.5. 투과 transient 곡선으로부터 투과특성 계산

Fig. 2는 순수 질소와 이산화탄소를 실리콘막에 투과시켰을 때 새로운 투과장치로 측정한 각각의 투과 transient 곡선들이다. 이 곡선들은 본 투과장치로 얻을 수 있는 대표적인 transient 곡선형태로서 다음과 같은 식들로 나타낼 수가 있다[6].

$$J/J_s = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-n^2 \pi^2 D t / l^2) \quad (1)$$

$$J = \frac{dQ_t}{dt} = \frac{DC_1}{l} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-Dn^2 \pi^2 t / l^2) \right] \quad (2)$$

여기서 J , J_s 는 transient 상태, 정상상태에서의 각각 투과속도이며, l 은 막두께, D 은 확산계수, 그리고 t 는 투과시간이다. 식 (1)은 막하부 압력 변화곡선을 나타내고 식 (2)는 투과속도 변화곡선을 설명하는 transient 식이다. 이들 식들로부터 두 가지 응답시간 $t_{1/2}$, t_s 과 확산계수간의 관계식들을 다음과 같이 식 (3), (4)을 얻을 수 있으며 두 응답시간에 대한 정의는 Fig. 3에 도식적으로 묘사하였다.

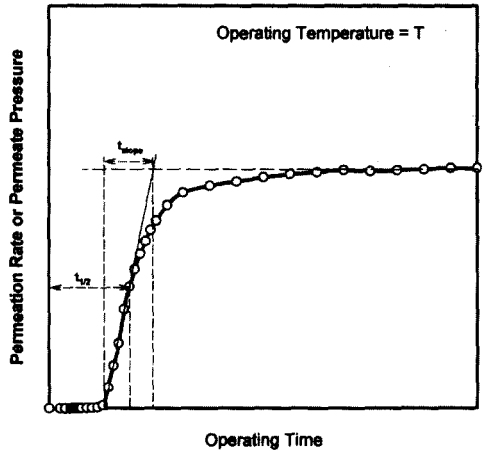


Fig. 3. Determination of response times from a gas flux transient through PDMS at a given temperature.

$$D_{1/2} = \frac{l^2}{7.2 t_{1/2}} \quad (3)$$

$$D_{slope} = \frac{l^2}{5.91 t_{slope}} \quad (4)$$

본 연구에서는 D_{slope} 를 확산계수 D 로 사용하였으며 일단 D 와 J_s 이 결정이 되면 용해계수 S 와 투과도 P 를 다음과 같은 정의 식으로부터 구하였다.

$$P = \frac{J_s l}{\Delta p} \quad (5)$$

$$S = \frac{P}{D} \quad (6)$$

Δp 는 막 상부와 하부간에 압력차이다. 이와 같이 투과 측정장치를 사용하여 측정한 투과 transient로부터 투과특성인 P , S , D 을 신속 정확하게 구할 수 있다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유리상 폴리이미드막에 대한 순수 기체 투과특성 측정과 문헌치와의 비교

본 장치를 사용한 투과특성 측정 방법에 대한 정확성과 신뢰성을 검증하기 위하여 문헌에 투과특성이 잘 알려진 두 가지의 6FDA계 폴리이미드와 기체 N_2 , O_2 , CO_2 , CH_4 등을 각각 막, 투과기체로 선정하여 이들에 대한 투과특성을 본 측정 장치로 측정하고 이를

Table 1. Physical properties of the polyimides prepared in this study and published in literatures[13-18]

polyimide	¹ η_{inh} (dL/g)	² FVF	Tg (°C)	Density (g/cm ³)	d-spacing (Å)	
6FDA-DAM	0.46	-	383	1.353	6.03	this study
	-	0.182	377	1.352	-	Ref. 13
	-	-	-	1.300	-	Ref. 14
	-	-	394	1.352	6.5	Ref. 15
6FDA-ODA	1.39	-	295	-	5.21	this study
	0.99	0.164	304	1.432	5.60	Ref. 16
	2.04	0.165	299	1.432	-	Ref. 17
	-	0.173	294	1.428	5.78	Ref. 18

1 : inherent viscosity, 2 : Free Volume Fraction

Table 2. Comparison of transport properties determined in this study and literature values in the permeation of pure gases through the polyimides at 35°C : (a) 6FDA-DAM polyimide, (b) 6FDA-ODA polyimide

(a)

Membrane	Permeability P^1 (barrer)				Selectivity (Permeability Ratio)			
	O ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄	O ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	
6FDA-DAM	115	32	467	29	3.6	14.5	15.9	this study
	109	32	431	26	3.5	13.6	16.6	Ref. 13
	159	49	637	45	3.3	13.1	14.3	Ref. 14
	140	36	870	31	3.9	24.1	28.1	Ref. 15
6FDA-ODA	3.9	0.7	21.7	0.4	5.5	31.0	54.3	this study
	4.3	0.8	23.0	0.3	5.3	28.8	76.7	Ref. 16
	3.9	0.7	16.7	0.3	5.3	23.9	55.7	Ref. 17
	2.9	0.5	13.8	0.3	5.8	27.6	46.0	Ref. 18

1 : barrer=10⁻¹⁰ cm³(STP).cm/(cm².sec.cmHg)

Refs 13-18 : permeabilities determined by the time-lag technique

(b)

Membrane	Diffusion Coefficient, $D \times 10^8$ (cm ² /sec)				Solubility Coefficient, $S \times 10^3$ (cm ³ (STP)/cm ³ .cmHg)				
	O ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄	O ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄	
6FDA-DAM	23	11	26	4.2	50	29	180	70	this study
	67	25	54	9.9	16	13	80	26	Ref. 13
	52	24	23	5.1	31	20	277	87	Ref. 14
	-	-	-	-	-	-	-	-	Ref. 15
6FDA-ODA	2.3	0.92	2.1	0.25	16.9	7.7	102	14.8	this study
	3.2	1.2	3.6	-	13.6	7.1	64	17.3	Ref. 16
	3.9	1.1	3.1	0.22	12.0	6.6	54	16.0	Ref. 17
	4.2	0.8	1.5	0.13	7.0	6.9	93	20.4	Ref. 18

this study : diffusion coefficient determined by $D = \frac{l^2}{5.91 t_{slope}}$ solubility coefficient determined by $S = P/D$ Refs 13, 16, 17 : diffusion coefficient determined by $D = P/S$ solubility coefficient measured by a constant volume methodRef. 18 : diffusion coefficient determined by $D = \frac{l^2}{6 \tau}$ solubility coefficient determined by $S = P/D$

Table 3. Physical properties of pure gases used in this study

Gases	Critical Temp. T_G (°C)	¹ Kinetic Sieving Diameter (Å)	² Gas Molecular Size (l/mole)
N ₂	-147	3.64	0.03913
CO ₂	31	3.30	0.04267

1 : kinetic sieving diameter of gases based on Zeolite sorption cutoffs[19]

2 : van der Waals constant, b[20]

문헌치와 비교 평가하였다. 일반적으로 time-lag 장치로는 하나의 투과 특성을 측정하는데 수 시간 이상의 장시간이 소요되지만 본 장치로는 30분 이내 측정이 완료되므로 측정속도가 매우 빠르다. 또한 relaxation에 의한 막 구조변화가 없을 경우 각 반복 측정시 ±2% 이내로 일치함을 보이고 있어 재현성 또한 매우 우수함이 관찰이 되었다.

본 연구에서 합성한 두 가지 폴리이미드중 6FDA-DAM이 더 rigid하고 bulky한 디아민으로 구성되어 있어 더 높은 T_g, 더 낮은 고분자 사슬의 packing 밀도, 더 큰 d-spacing의 물성을 보이고 있다(Table 1). 일반적으로 잘 알려진 막구조와 투과특성 관계에 의하면 고분자 사슬들이 더 rigid하고 bulky한 부분들로 이루어져 있으면 사슬의 유동성을 감소시켜 사슬간 긴밀한 배열을 저해하기 때문에 비평형 자유부피크기가 커져서 자유부피분율(free volume fraction)과 T_g가 증가하게 된다. 따라서 더 큰 자유부피분율은 기체 투과를 위한 더 큰 사슬간 틈새 혹은 더 느슨한 구조를 만들기 때문에 Table 2에 나타난 바와 같이 더 큰 투과도, 확산계수를 갖게된다. Table 2는 두 폴리이미드막을 통한 선정된 기체 투과특성에 대해 본 연구에서 측정된 측정치와 문헌치를 비교 나열하였다. 더 큰 d-spacing을 갖는 6FDA-DAM 막이 용해계수가 큰데 이는 비평형 상태의 자유부피분율과 비례관계가 있는 Langmuir capacity가 크기 때문으로 사료되며, 이것이 막의 선택 효율을 떨어뜨려 낮은 선택도의 원인이 된다. 대체적으로 본 연구에서의 측정치와 문헌치가 잘 일치함을 보이고 있는데 이는 본 장치를 이용한 기체 투과특성 측정에 대한 신뢰성과 정확성을 보여주고 있는 것이다.

3.2. 고무상의 실리콘(PDMS)막의 온도에 따른 기체 투과특성

일반적으로 고분자막을 통한 기체투과는 활성화 공정(activated process)로 간주하여 각 투과특성들을 온도에 대한 Arrhenius 식으로 다음과 같이 표현한다.

$$P = P_o \exp(-E_p/RT) \tag{9}$$

$$D = D_o \exp(-E_d/RT) \tag{8}$$

$$S = S_o \exp(-\Delta H_s/RT) \tag{9}$$

여기서 E_p , E_d , ΔH_s 는 각각 투과활성화에너지, 확산활성화에너지, 용해열이며 P_o , D_o , S_o 는 각각 빈도인자이며 온도에 무관한 상수이다. 이러한 Arrhenius 식은 비용축성이며 비인력성(non-interactive) 기체들에 대해서 유효하나, 용축성, 유리상 고분자막을 통하는 인력성(interactive) 기체들은 막에 대해 가소화 작용을 야기시켜 유리전이온도를 변하게 하거나 막구조를 변하게 하기 때문에 복잡한 온도의존성의 투과특성 관계를 갖게 된다.

본 연구에서는 고무상 막을 통한 기체투과특성을 살펴보았는데 사용한 기체는 질소와 이산화탄소였으며 이들에 대한 물리적 특성을 Table 3에 나타내었다. 각 기체들에 대한 투과 transient는 0.5 MPa의 feed 압력에서 측정하였으며 구한 각 투과물성들은 Figs 4~6에 온도에 따라 Arrhenius plot하였다. 투과도는 기체의 kinetic크기가 작은 이산화탄소가 더 크다. 온도가 증가함에 따라 CO₂ 투과도는 감소하였으며 N₂ 투과도는 반대로 증가함을 보이고 있다. 앞에서 언급한 바와 같이 이러한 투과도 변화는 기체의 용해, 확산 특성과 연관이 있으므로 이들 특성들이 투과도에 어떻게 영향을 미치는가를 살펴보는 것이 중요하다. 확산계수 또한 기체 kinetic 크기와 반비례 관계를 보이고 있으며 모든 확산계수는 온도에 따라 증가함을 보이고 있는데(Fig. 5) 이는 온도가 높아질수록 더 많은 에너지가 흡수되어 활발한 고분자 사슬 운동이 일어나 더 큰 자유부피들이 생겨남으로서 이 공간을 통한 기체의 확산이 빨라졌기 때문이다. 일반적으로 투과기체와 막재료간에 특별한 인력이 없는 한 기체의 용해도는 기체의 임계온도 혹은 분자간 인력(Leonard-Johns force constant)에 따라 증가하는데[11] Fig. 6에 나타난 바와 같이 본 연구에서 측정된 용해도계수도 투과기체의 임계온도 크기대로 증가

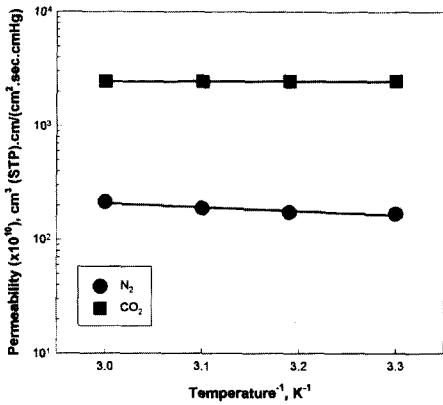


Fig. 4. Permeabilities of pure gases through PDMS membrane with temperature at 0.5 MPa of feed pressure.

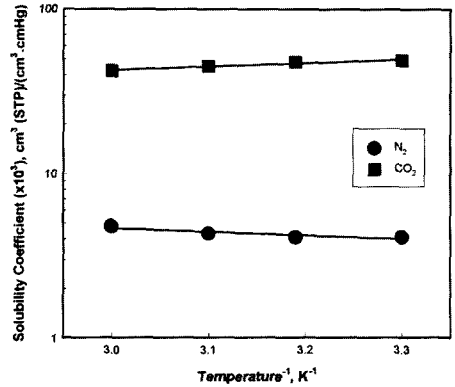


Fig. 6. Solubility coefficients of pure gases through PDMS membrane with temperature at 0.5 MPa of feed pressure.

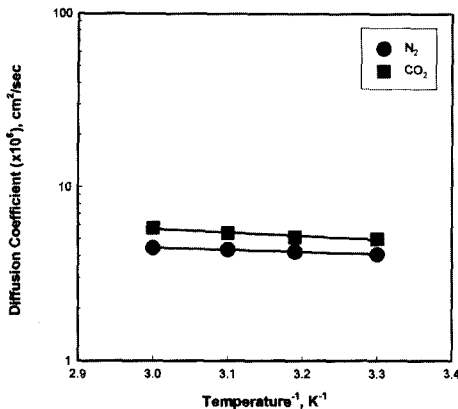


Fig. 5. Diffusion coefficients of pure gases through PDMS membrane with temperature at 0.5 MPa of feed pressure.

함을 보이고 있다. 즉, $S_{CO_2} > S_{N_2}$. 그러나 이산화탄소는 온도가 증가함에 따라 용해도가 감소하나 질소는 증가하는 서로 반대의 결과를 얻었는데 이들 결과로부터 CO_2 투과경우 온도에 따른 확산계수, 용해계수가 투과도에 미치는 영향이 서로 반대이며 이중 용해계수의 영향이 더 커서 온도에 따른 CO_2 투과도 감소를 야기시켰음을 알 수 있다.

각 활성화에너지를 분석함으로써 투과거동을 좀더 자세히 살펴볼 수 있다. 각 활성화에너지들은 Figs 4~6에 각 Arrhenius plot의 기울기로부터 구하였으며 이를 Table 4에 나타내었다. 투과기체의 임계온도가 감소하거나, 혹은 kinetic diameter 크기가 증가함

Table 4. Apparent activation energies for the permeation, diffusion and sorption of the pure gases through PDMS membrane at 0.5 MPa of feed pressure, respectively

Gases	Activation Energies (Kcal/mol)		
	E_p	E_d	ΔH_s
N_2	1.575	0.567	1.00
CO_2	-0.085	0.948	-0.992

에 따라 측정된 모든 투과 활성화에너지는 증가함을 보이고 있다. E_d 와 투과기체의 분자크기의 관계[11]에서 정의한 것처럼 E_d 는 기체 분자크기가 큰 이산화탄소가 질소보다 큰 값을 보이고 있다. 비응축성 기체인 질소의 경우 측정된 용해열 ΔH_s 은 양수 값을 갖는데 이는 온도에 따라 용해계수가 증가함을 의미하나, 반면에 응축성 기체인 CO_2 는 ΔH_s 값이 음수이어서 온도에 따라 용해계수가 감소한다. 결과적으로 응축성 기체인 CO_2 는 확산, 용해 특성에 대한 온도의 영향이 반대로 나타나 온도가 높을 경우 CO_2 투과는 확산특성에 의해 영향을 받으며 온도가 낮을 경우 용해특성에 의해 주로 영향을 받는다. 각 투과기체에 대한 확산계수, 용해계수를 살펴보면 각 기체간의 확산계수의 차이는 그리 크지 않으나, 용해계수 경우 그 차이가 매우 큼을 알 수 가 있다. 이는 PDMS 막을 통한 기체분리는 확산단계에서의 분리보다는 용해단계에 의한 분리에 의해 이루어짐을 보여주고 있다.

문헌에 의하면[12], 35°C에서 PDMS막을 통한 N_2 ,

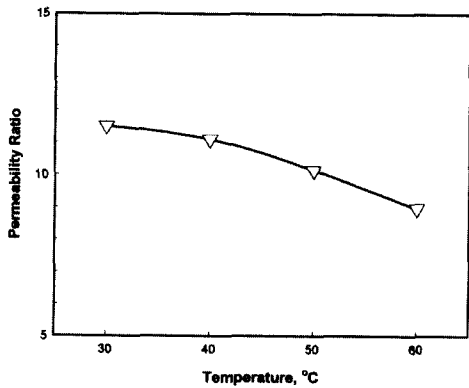


Fig. 7. Selectivities of CO₂ over N₂ with temperature in the permeation through PDMS membrane at 0.5 MPa of feed pressure.

CO₂의 투과도는 각각 280×10^{-10} , 3200×10^{-10} cm³ (STP).cm/(cm³.sec.cmHg) 그리고 25°C, 1 MPa에서 측정된 N₂, CO₂의 용해계수는 각각 2.4, $30(\times 10^{-3})$ cm³(STP)/(cm³.cmHg)인데 본 연구에서 얻은 측정치와 비교하면 비교적 잘 일치함을 보이고 있다.

Fig. 7은 0.5 MPa 기체압력에서 측정된 질소에 대한 CO₂의 분리계수를 온도에 따라 보여주고 있다. 온도가 증가함에 따라 CO₂ 선택도는 감소하는데 이는 질소의 투과활성에너지가 양수 값이고 이산화탄소의 투과활성에너지는 음수 값이기 때문이다. 즉 질소의 투과도는 온도에 따라 증가하는데 이산화탄소는 반대로 감소하므로 결과적인 선택도는 감소하게 된다.

4. 결 론

비다공성막을 통한 기체 투과성분의 투과 transients와 투과 조성을 on-line방식으로 측정할 수 있는 기체 투과장치를 개발하였다. 측정은 연속흐름방식으로 이루어지며 측정된 투과 transient로부터 여러 가지의 투과특성 즉, 투과계수, 확산계수, 용해계수 등을 동시에 평가할 수 있다. 개발된 장치는 증기투과, 기체투과에 사용할 수 있도록 고안되었다. 장치의 성능을 확인하기 위하여 잘 알려진 유리상 고분자인 두 가지 2,2-bis(3,4-dicarboxyphenyl) hexafluoropropane dianhydride(6FDA)계 폴리이미드막과 고무상의 고분자인 실리콘막을 선택하여 여러 가지의 기체투과 특성들을 측정하여 문헌치와 비교함으로써 투과장치 및 측정방법에 대한 신뢰성, 정확성을 증명하였다. 결론적으로 본 장치를 사용하여 기체 투과특성을 기존

방법보다 신속 정확하게 평가할 수 있으며 여러 가지 투과 특성, 즉 투과도, 확산계수, 용해계수, 활성화 에너지 등을 동시에 평가할 수 있다. 또한 측정된 투과 transient를 분석함으로써 막을 통한 기체 투과거동을 좀더 자세하게 다양하게 분석할 수가 있었다.

기 호 설 명

- C : permeant concentration in a membrane [g/m³]
- C_1 : permeant concentrations at the feed surface and permeate surface of a membrane, respectively [g/m³]
- D : diffusion coefficient of permeant [m²/sec]
- $D_s, D_{1/2}$: diffusion coefficients determined from response times $t_s, t_{1/2}$, respectively [m²/sec]
- E_p, E_d : activation energies of water in permeation and diffusion, respectively [kcal/mole]
- J : flux at time t [g/m².h]
- J_s : flux at steady state condition [g/m².h]
- l : membrane thickness [m]
- Q_t : permeating amount per unit area for a given period of time [g/m²]
- t : operating time [sec]
- $t_s, t_{1/2}$: response times [sec]
- ΔH_s : heat of sorption [kcal/mole]

참 고 문 헌

1. P. Aptel, J. Cuny, J. Jozefowicz, G. Morel and J. Neel, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 351 (1974).
2. J. Crank, "The Mathematics of Diffusion", 2nd Ed., Oxford University Press, Oxford (1975).
3. J. M. Watson and P. A. Payne, *J. Membr. Sci.*, **49**, 171 (1990).
4. J. M. Watson and M. G. Baron, *J. Membr. Sci.*, **106**, 259 (1995).
5. R. M. Felder and G. S. Huvard, Permeation, diffusion and sorption of gases and vapours, in R. A. Fava (Ed.), *Methods of Experimental Physics 16 (Polymers)*, Academic Press, pp 315-377 (1981).

6. C. K. Yeom, B. S. Kim, and J. M. Lee, *J. Membr. Sci.*, **161**, 55 (1999).
7. C. K. Yeom, C. U. Kim, B. S. Kim, K. J. Kim, and J. M. Lee, *Membrane Journal*, **8**(2), 86 (1998).
8. C. K. Yeom, J. M. Lee, Y. T. Hong, and S. C. Kim, *J. Membr. Sci.*, in press (1999).
9. C. K. Yeom, B. S. Kim, C. U. Kim, K. J. Kim, and J. M. Lee, Korean Patent, KR-98-21738 (1998).
10. C. K. Yeom, B. S. Kim, C. U. Kim, K. J. Kim, and J. M. Lee, US Patent, in appying (1999).
11. H. Ohya, V. V. Kudryavtsev and S. I. Semenova, Polyimide Membranes - Applications, Fabrications, and Properties, Gordon and Breach Publisher, ToKyo, Chapter 4 (1996).
12. M. Mulder, Basic principles of membrane technology, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Chapter 5 (1996).
13. K. Tanaka, M. Okano, H. Tosino, H. Kita, K.-I. Okamoto, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **30**, 907 (1992).
14. D. Fritsch and K.-V. Peinemann, *J. Membr. Sci.*, **99**, 29 (1995).
15. S. Matsui, H. Sato, and T. Nakagawa, *J. Membr. Sci.*, **141**, 31 (1998).
16. T.-H. Kim and W. J. Koros, *J. Membr. Sci.*, **37**, 45 (1988).
17. K. Tanaka, H. Kita, M.Okano, K.-I. Okamoto, *Polymer*, **33**(3), 585 (1992).
18. Y. Hirayama, T. Yoshinaga, Y. Kusuki, T. Sakakibara, and T. Tamari, *J. Membr. Sci.*, **111**, 169 (1996).
19. D. W. Breck, Zeolite Molecular Sieves, John Wiley and Sons, New York (1974).
20. R. C. Weast, M. J. Astle, and W. H. Beyer, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 65th ed., CRC Press, Boca Raton, Florida, 1984, D-191, F-62-64.