

PVC/PS 혼합 수면 전개 적층막의 기체투과 특성

남 석 태 · 최 호 상* · 김 병 식

동국대학교 화공과, *경북산업대학교
(1993년 5월 3일 접수, 1993년 9월 1일 채택)

Gas Permeation Characteristics of PVC/PS Blend Laminated Membranes Prepared by Water Casting

Suk-Tae Nam, Ho-Sang Choi*, and Byoung-Sik Kim

Dept. of Chem. Eng., Dongguk Univ., Seoul 100-715, Korea

*Dept. of Chem. Eng., Kyungpook Sanup Univ., Taegu 701-702, Korea

(Received May 3, 1993, Accepted September 1, 1993)

요 약 : 수면전개 혼합적층막의 기체투과계수는 PS의 혼합비율이 증가함에 따라, 분리계수는 PVC의 혼합비율이 증가함에 따라 증가하였다. 기체투과기구는 PS의 혼합비율이 감소함에 따라 Poiseuille-Knudsen 모델에서 solution-diffusion 모델로 전이하였다. 한편 혼합박막의 구조는 공기면측에 소수성의 PS가, 수면측에는 친수성인 PVC가 배향된 직렬혼합구조였으며, 기체투과거동은 series model을 따랐다.

Abstract: In PVC/PS polyblend laminated membranes, permeabilities were increased as increasing the blend ratio of PS and selectivities were increased with increasing the blend ratio of PVC. The gas permeation mechanism was shifted from the combination of Poiseuille and Knudsen flow model to the solution-diffusion model as decreasing the PS blend ratio. The structure of polyblend laminated membranes showed series model, where PS rich phase was formed at air side and PVC rich phase was at water side. The model of permeation in the polyblend laminated membranes also showed series model structure.

1. 서 론

기체분리막으로서 요구되는 본질적인 성능은 높은 투과성과 선택성이다. 그러나 다공성막의 경우에는 선택성이, 비다공성막의 경우에는 투과성이 일반적으로 결여된다. 이러한 결점들을 보완하기 위하여 이들 막에 대하여 표면 또는 내부에 분리목적 기체와 친화성이 우수한 각종 기능성 관능기를 도입할 수 있지만 일반적으로 선택성이 높으면 투과성이 저하하는 경향이 있으므로 투과성과 선택성의 양자를 동시에 향상

시키는 것은 대단히 어렵다. 그러므로 투과속도를 증대시키기 위하여 평막(Plate membrane)으로부터 중공사막(Hollow fiber membrane)[1, 2], 나선형막(Spiral wound membrane), 연속막탑(Continuous membrane column)[3] 등 모듈의 형태변화로 유효 투과면적을 증가시키거나, 막 두께를 박막화함으로써 투과속도를 크게 하기 위하여 수면전개막(Water casting membrane), 스핀유연막(Spin casting membrane)[4], LB막(Langmuir Blodgett membrane)[5]으로 제막법이 전환되고 있다. 한편 분리목적기

체의 선택성을 높이기 위하여 막 표면을 치밀층 (Skin layer), 막 내부를 다공층 (Sponge layer) 조직으로 제작한 비대칭형막[6, 7], 그리고 선택성 관능기를 막 표면 또는 막 내부에 화학적으로 개질시킨 고분자/액정복합막[8], 플라즈마중합막[9], IPN막[10] (Inter-penetrating polymer network) 등의 복합막 및 carrier를 함침시킨 액막[11, 12] 등에 의해서 막제조법이 다양화되고 있다.

본 연구에서 채택한 수면전개법은 고분자용액과 물과의 표면장력 차이에 의하여 박막을 제조하는 방법으로서 1976년 General Electric사의 Ward[13, 14] 등이 역삼투막의 skin층에 대응하는 균질막을 얻기 위하여 수면전개법을 이용한 것이 최초의 보고이다. 그 후 Browall [15]은 poly-siloxane/polycarbonate 공중합체를 polyphenyleneoxide와 혼합시켜 tetra-chloropentene에 용해시킨 전개용액으로 두께 0.05 μ m의 박막을 제조하였다. 吉川正和 등 [16]은 aryl-amine과 hexafluoroethane 공중합체 적층막을 이용하여 H₂O/EtOH의 침투기화실험 결과 단일막에 비하여 분리도가 10.5배 증가한 결과를 보고한 바도 있다. 淺川史郎[17]은 siloxane-phenyl block copolymer의 치환기를 변화시킨 수면 전개 박막으로 산소부화실험을 한 결과, 투과도 10⁻⁸~10⁻⁹ 범위와 산소분리도 2-5의 결과도 보고하였다. 松浦梅一 [18]은 polyvinyltriorganosilane과 organosiloxane을 혼합용매를 사용하여 용매증발법에 의한 침적시간을 변화시켜서 분리도가 증가된 산소부화 복합막을 제조하였다. 또한 山田建孔[19]은 poly-4-methylpentene과 ethylene, styrene, butadiene의 공중합체를 이용한 solution coating법으로 복합막을 제조하여 산소부화 실험을 행하였던 바, 분리도가 3.3이었으며, 수면전개법으로 제조한 적층막의 산소분리도는 2.9였고, 중공사막을 제조하여 산소분리도가 3.1인 결과를 보고한 바도 있다.

본 연구에서는 기체 분리막으로서의 수면 전개 복합막을 개발하기 위하여 기체의 선택도와 투과도가 서로 다른 고분자물질인 polyvinylchloride(PVC)와 polystyrene(PS)을 사용하여 수면전개법에 의한 PVC, PS 단일 적층막, PVC/PS 혼합적층막의 형태로 제작하고, 이들 막에 대한 적층횟수 및 혼합비율 변화에 따른 기체분리 효과를 검토하였다.

2. 실험

본 실험에서 사용된 고분자는 Aldrich사의 poly-

vinylchloride(PVC)와 polystyrene(PS)를, 전개용매로는 Aldrich사의 tetrahydrofuran(THF) 특급시약을 사용하였다. 고분자의 농도와 혼합비율을 달리한 고분자용액을 만들어 전개조에서 전개-겔화시킨 후, 수면에 형성된 박막을 다공성 지지막 위에 일정횟수만큼 누적시켜 적층막을 제조하였으며, 제조된 적층막의 건조는 상온 및 진공에서 2차 건조하였다. 또한 순수고분자 및 혼합고분자의 밀도는 증류수와 1, 1, 2, 2-tetrachloroethane의 혼합용액을 사용하여 부유법으로 측정하였고, 혼합적층막의 표면성질은 H₂O와 methylene iodide를 지시약으로 하여 표면접촉각계(Erma)로 접촉각을 측정함으로써 평가하였다. 혼합박막의 구조는 탄소가 피복된 구리격자 위에 박막을 적층시켜 상온에서 24시간, 진공에서 48시간 건조시킨 후, TEM(Zeiss 109)으로 분석하였고, 혼합비율 변화에 따른 혼합고분자의 분자주세간 거리를 wide angle-XRD (Philips, 2729)로 30kV, 20mA 조건하에서 분석하였다. 한편, 기체투과실험에 사용된 기체는 순도 99.99%의 He, N₂, O₂ 등 3종이었으며, 고진공투과장치의 cell의 유효투과면적은 0.6263cm², 저압부의 압력은 약 10⁻⁶mmHg의 진공으로 유지시켜 298K에서 기체투과실험을 행하였다[20, 21].

3. 결과 및 고찰

3. 1. 수면 전개 단일적층막의 기체투과 특성

Fig. 1은 O₂, N₂, He의 투과계수와 1/M^{1/2}의 관계를 나타내었다. Fig. 1에서 나타난 바와 같이 기체투과계수는 동일 압력하에서 분자량이 작을수록 증가하는 경향을 나타내었다. N₂에 대한 O₂의 분리성을 나타내는 막은 PVC/THF계 3wt%/40와 PS/THF계 7wt%/30 단일적층막들이며, N₂의 투과계수가 O₂의 투과계수보다 큰 질소부화능을 나타내었다. 이들 단일적층막 모두가 분자량이 작을수록 투과계수가 증가한 경향을 나타내고 있으므로 이들 단일적층막의 기체투과기구는 Knudsen flow model로 추정된다.

수면 전개 단일적층막에 대한 기체투과기구를 규명하기 위하여 조작압력 변화에 따른 투과계수의 변화를 Fig. 2, 3에 나타내었다. Fig. 2, 3에 나타난 바와 같이 PVC와 PS 단일적층막의 투과계수는 고분자의 농도와 적층횟수가 변화함에 따라서 압력에 대한 의존성이 서로 다르게 나타났다.

기체투과계수는 고분자의 농도가 낮거나 적층횟수가 낮은 경우에는 압력 의존성을 나타냈으나 고분자의 농도가 높아지거나 적층횟수가 증가할수록 압력의

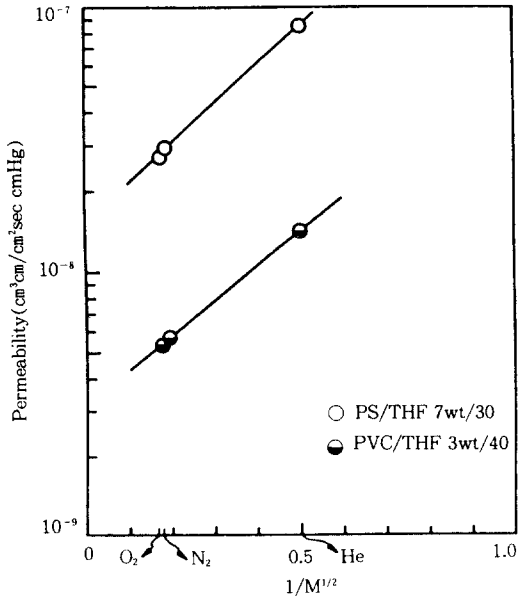


Fig. 1. Correlation of permeability and $1/M^{1/2}$

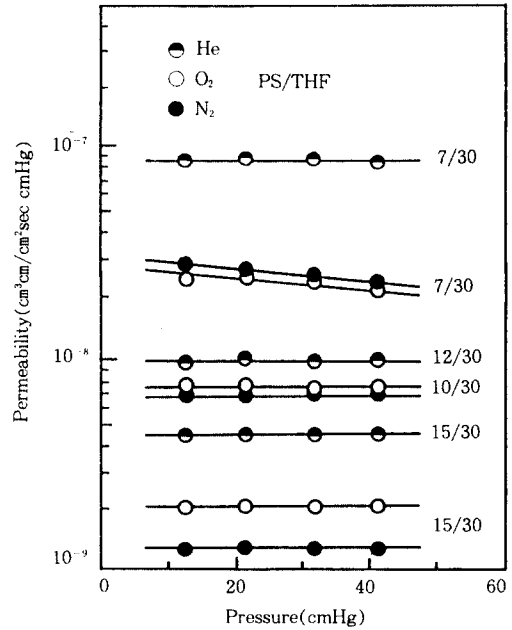


Fig. 3. Gas permeability with changing the pressure for PS membranes.

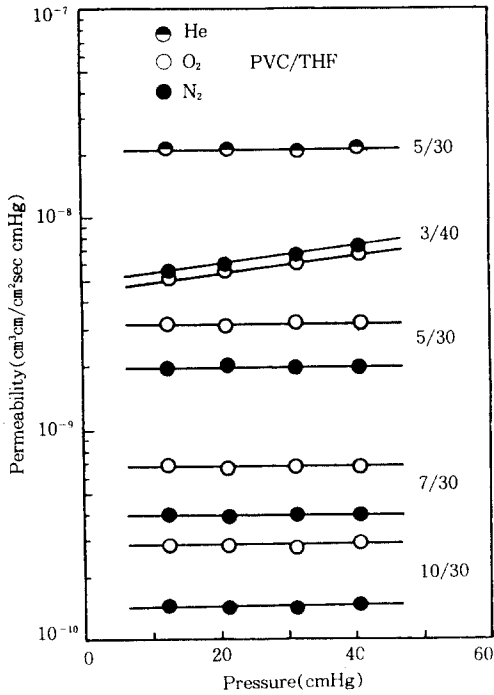


Fig. 2. Gas permeability with changing the pressure for PVC membranes.

영향을 받지 않았다. Fig. 1의 투과계수와 분자량

$M^{1/2}$ 과의 관계에서 PVC/THF계 3wt%/40, PS/THF계 7wt%/30회 단일 적층막의 투과계수는 투과기체의 분자량이 작을수록 선형적으로 증가하는 Knudsen flow model 투과거동을 나타내지만 투과계수와 압력과의 관계에서는 고분자농도와 적층횟수가 비교적 높은 적층막에 비하여 기체투과계수는 약간의 압력에 대한 의존성을 나타내었다. 이와 같은 현상의 결과로 이들 막에 있어서 기체투과거동은 Poi-seuille flow의 존재영향도 확인할 수 있었으며, 상기 적층막의 투과거동은 다공성막의 투과특성인 Poi-seuille flow와 Knudsen flow model의 혼합형태를 나타내는 것으로 해석할 수 있었다. 이 경우 Barrer가 제시한 식에 의하여 막의 평균기공의 크기를 구하였는데 PVC 단일적층막의 경우는 20\AA 이었다. 한편 PS/THF계 7wt%/30회 단일적층막의 압력변화에 대한 기체투과계수의 영향을 살펴보면, 압력이 증가함에 따라 투과계수가 감소하는 경향을 보이는 것은 투과압력이 증가하면 적층막 표면에서 기체투과경로인 기공 또는 기공 주위의 돌출부분이 압착되는 병목현상이 일어나 유효기공의 크기가 감소하는 현상으로 해석할 수 있으며, 막 표면에 존재하는 기공의 크기는 PVC/THF계 3wt%/40회 적층시킨 막의 기체투

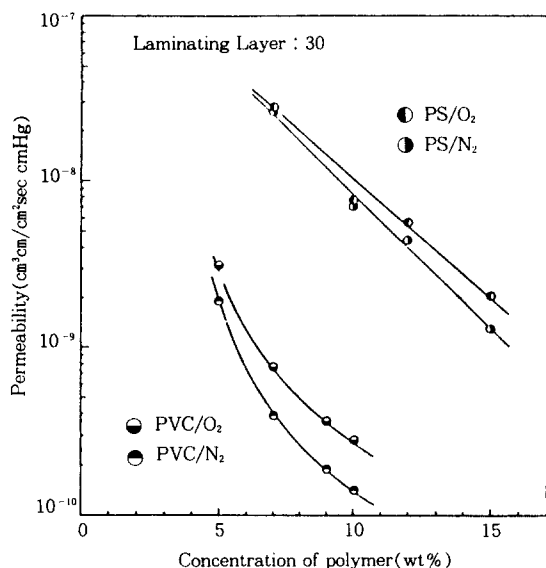


Fig. 4. Variation of gas permeability with changing the concentration of polymer.

투과계수를 기준으로 하여 산출한 결과 상대적인 기공의 크기는 36.8Å이었다.

한편 PVC 7wt%/30, PS 12wt%/30과 같이 고분자농도가 큰 경우에는 Fig. 2, 3에 나타난 바와 같이 투과계수는 압력 의존성을 나타내지 않게 되어 비다공성막으로서의 투과거동인 solution-diffusion model로 해석될 수 있음을 보여 주었다. 또한 PVC, PS 수면전개 단일 적층막 모두 산소의 투과계수가 질소의 투과계수보다 높음을 나타내었는데 이는 유연법과 같은 다른 방법에 의하여 제조된 막과 유사한 결과이다.

투과계수에 대한 고분자의 농도효과를 검토하기 위하여 농도변화에 따른 투과계수 변화를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 2, 3에서 살펴본 바와 같이 PVC, PS 단일적층막 모두 고분자의 농도가 증가함에 따라 투과계수는 감소함을 나타내었다. 이는 농도가 증가할수록 단위면적당의 고분자수가 증가하므로 막의 응집구조가 더 치밀해지고, 또한 고분자 농도의 증가에 따라 고분자용액의 전개계수가 감소하여 막의 두께가 증가하므로 투과저항이 증가하기 때문이라 사료된다. 그리고 고분자의 농도가 증가할수록 산소와 질소의 투과계수 차가 증가하여 선택도는 증가함을 나타냈는데, 이 또한 고분자용액의 농도가 증가할수록 표면장력이 증가하여 막의 응집구조가 더 치밀해져 가

는 현상에 기인된 것으로 해석된다. 이는 앞서 살펴본 수면 전개 박막구조에 관한 결과에서도 확인할 수 있었다. 산소의 투과계수가 질소보다 높은 것은 Fig. 2, 3의 결과와도 일치된다. 또한 고분자의 농도 증가에 따라 투과도가 비선형적으로 감소하는 현상은 고분자의 농도증가에 의한 고분자의 응집상태와 고분자용액의 전개면적, 그리고 적층 등에 의한 blocking 현상에 기인하는 것이라 사료된다.

한편 동일 농도 및 동일 적층횟수의 조건에서 기체투과계수를 비교하여 볼 때 PS/THF계 적층막이 PVC/THF계 적층막보다도 투과도가 높은데, 이는 PS의 밀도가 낮으므로 고분자 주쇄간 거리에 있어 PS가 PVC보다 더 넓고, 분자구조에 있어서 PS가 PVC보다 bulky하여 고분자의 매질을 통한 저분자인 기체의 확산이 더욱 용이하기 때문이라 사료된다. PS/THF계가 큰 투과도를 보이는 것도, 두께는 가장 두껍지만 밀도가 가장 낮고, 분자간의 거리 또한 가장 크기 때문이라 설명할 수 있다.

Fig. 5, 6은 고분자의 농도가 5wt%, 10wt%로 일정한 경우, 수면 전개 박막의 적층횟수 변화에 따른 투과계수의 변화를 도시한 것으로, 적층횟수가 증가함에 따라 투과계수는 감소하는 경향을 보이고 있다. 수면 전개 적층막의 적층횟수가 증가하는 것은 적층막의 두께가 증가함을 의미한다. 비다공성 막에 있어서 기체투과계수는 막의 두께 변화에 의존성이 없는 고분자의 고유물성이므로 막 두께의 변화에 따른 기체투과계수의 변화가 없어야 함에도 불구하고, 적층횟수가 증가함에 따라 기체투과계수가 감소하는 현상을 나타내는 것은 적층막의 적층 사이에 막저항이 존재하기 때문으로 사료된다. 수면 전개 박막을 적층시킴으로써 적층된 박막과 박막 사이에 생성된 계면저항, 즉 제막시 개별막에 존재할 수 있는 요철, 주름 또는 pin hole 등이 적층에 의하여 함입, 겹침 또는 접합 등에 의하여 차폐되어 적층막 전체의 겉보기 저항을 증가시키는 blocking 현상 등의 효과에 의하여 기체의 투과거동은 적층횟수에 영향을 받는 것으로 해석된다. 따라서 수면 전개 적층막의 기체투과특성은 적층막 전체로서는 비다공성 막의 거동을 나타내지만 적층된 박막과 박막 사이에 blocking과 같은 laminating effect에 의하여 기체투과거동은 적층횟수에 영향을 받는 결과를 나타내고 있다.

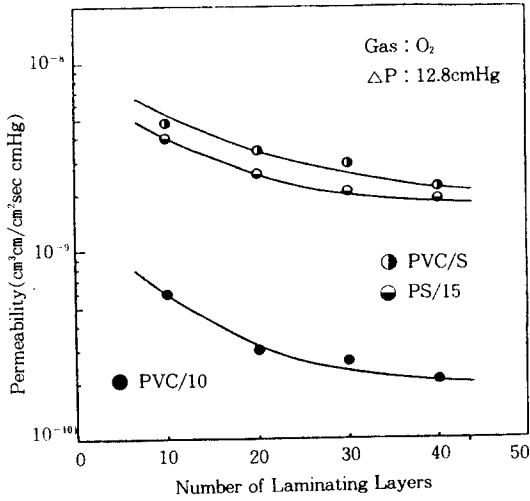


Fig. 5. O₂ permeability with changing the number of laminating layer.

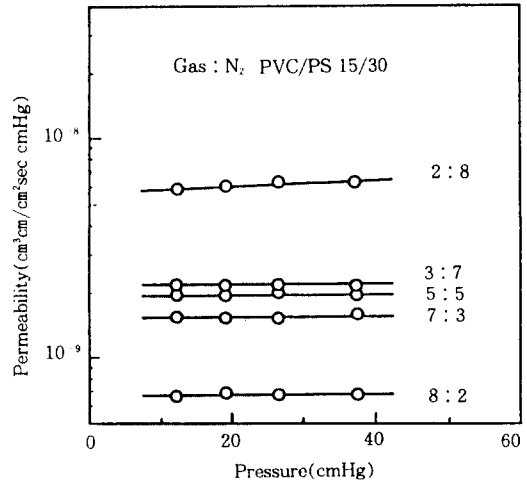


Fig. 7. N₂ permeability with changing the pressure for laminated membranes of PVC/PS polyblend.

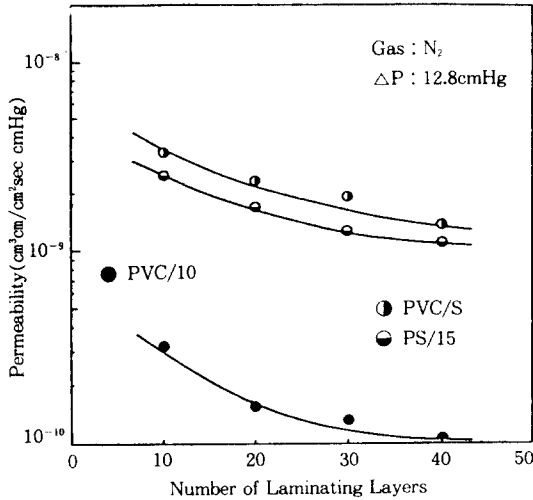


Fig. 6. N₂ permeability with changing the number of laminating layer.

3. 2. 수면 전개 혼합 적층막의 기체투과 특성

수면 전개 혼합 적층막의 기체투과거동은 고분자의 농도가 15wt% 이하에서는 기체의 투과량은 크지만 산소와 질소의 분리능은 나타나지 않았다. 반면 고분자의 농도가 15wt%에서 산소와 질소의 분리능이 있는 투과거동을 나타내었다. Fig. 7은 고분자의 농도를 15wt%하였을 때, PVC와 PS의 혼합비율을 달리한 수면 전개 혼합 적층막의 압력변화에 대한 기체투과계수를 나타냈다. Fig. 7에서 PS의 혼합비율이 높

은 PVC/PS, 2/8인 혼합 적층막의 투과계수는 압력의존성을 보인 반면 PS의 혼합비율이 감소한 PVC/PS, 3/7, 5/5, 7/3, 8/2 등의 혼합 적층막들은 압력의존성을 나타내지 않았으며, 기체투과계수는 감소하였다. 이같은 결과로부터 수면 전개 혼합 적층막의 기체투과거동은 PVC/PS 혼합비율이 2/8일 때를 기준으로 하여 다공성 흐름에서 비다공성 흐름으로 변화함을 알 수 있었다. PS 혼합비율의 감소, 즉 PVC의 혼합비율의 증가에 따라 기체투과계수가 감소하고, 압력의존성을 나타내지 않는 것은 PVC의 혼합비율이 증가함에 따라 단일박막의 구조는 보다 치밀해졌음을 의미한다.

한편 PVC/PS의 혼합비율 변화에 따른 막구조 변화를 살펴보기 위하여, 부유반으로 측정된 고분자의 밀도와 wide angle-XRD로 측정된 고분자 주쇄간 거리의 결과를 Fig. 8에 나타냈다. Fig. 8을 살펴보면 PS의 혼합비율이 증가할수록 고분자의 밀도는 감소하였으며, 고분자 주쇄간의 거리는 증가하였다. 이는 PS 혼합비율이 증가함에 따라 두 고분자의 혼합효과에 의하여 고분자 주쇄간의 간격이 넓어져 고분자의 충전형태는 느슨하여지므로 막의 겉보기 밀도가 감소되는 효과 등에 의하여 막구조는 더욱 느슨해짐을 알 수 있었다.

한편 복합막의 기체투과거동을 살펴보면, 2성분계 혼합 고분자용액으로 제조된 고분자막은 크게 나누어

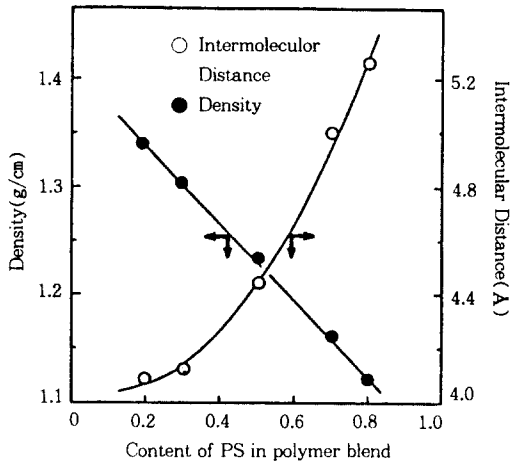


Fig. 8. Correlation between density with changing the PS blend ratio.

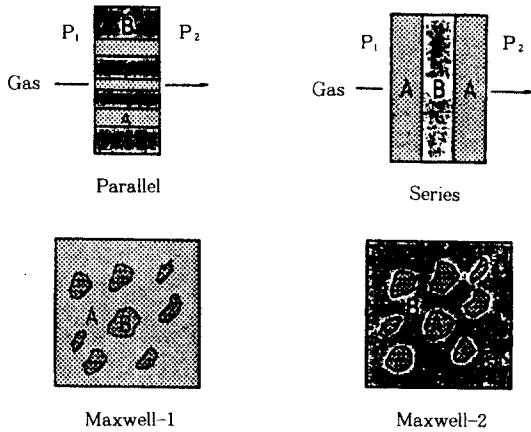


Fig. 9. Gas permeation models for blend membrane.

(1) 상분리 되어진 경우와 (2) 분산상과 연속상으로 혼합되어진 막으로 구별될 수 있다. 두 종류 고분자가 micro 상분리를 하고 있는 경우의 투과모델은 기체투과 방향에 대하여 직렬과 병렬로 상분리되어 있는 형태에 따라 아래와 같이 나타낼 수 있다[22, 23].

$$\text{Parallel model : } P = V_A P_A + V_B P_B \quad (1)$$

$$\text{Series model : } P = \frac{1}{\left\{ \left(\frac{V_A}{P_A} \right) + \left(\frac{V_B}{P_B} \right) \right\}} \quad (2)$$

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

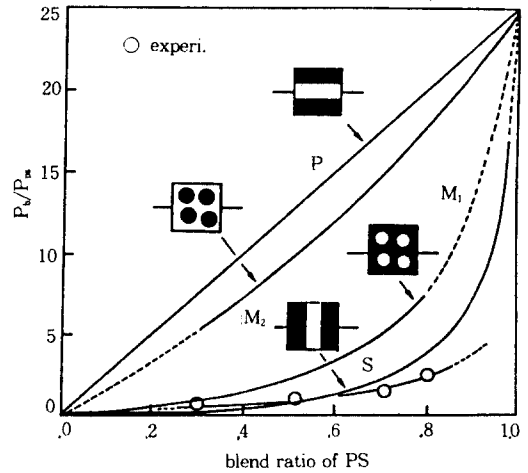


Fig. 10. Correlation between P_b/P_p and PS blend ratio.

가진다.

또한 A, B 2성분의 고분자가 분산상과 연속상으로 되어있을 경우, 기체투과계수는 식(3)와 (4)로 나타나는 Maxell의 투과모델이 적용된다. 이 혼합막의 기체투과모델을 그림으로 Fig. 9에 나타내었다.

Maxwell model-1 (A 성분 고분자가 연속상일 경우)

$$P = P_A \frac{\{P_B + 2P_A - 2V_B(P_A - P_B)\}}{\{P_B + 2P_A + V_B(P_A - P_B)\}} \quad (3)$$

Maxwell model-2 (B 성분 고분자가 연속상일 경우)

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

Fig. 10는 혼합적층막의 기체투과모델을 알아보기 위하여 혼합비율에 따른 P_b/P_p 의 관계를 나타내었다. 여기서 P_p 는 15wt% 30회 단일적층막의 투과계수를 나타내고, P_b 는 PVC/PS 15wt% 30회 혼합적층막의 투과계수를 나타낸다. 한편 Fig. 10에서 S와 P는 series 및 parallel model를, M_1 과 M_2 는 Maxwell-1, Maxwell-2 model를 각각 나타낸다.

Fig. 10에 나타난 바와 같이 본 실험에서 제조, 사용된 혼합 적층막의 PS 혼합비율 증가에 따른 P_b/P_p 의 증가경향은 기체투과모델 중 series model의 투과거동을 보여주고 있다. series model의 기체투과거동을 나타내는 막구조는 두 종류의 고분자가 혼합되어 micro 상분리하고 있는 경우로서, 두 종류의 고분자가 기체투과 방향에 대하여 막표면과 이면에 각각 직

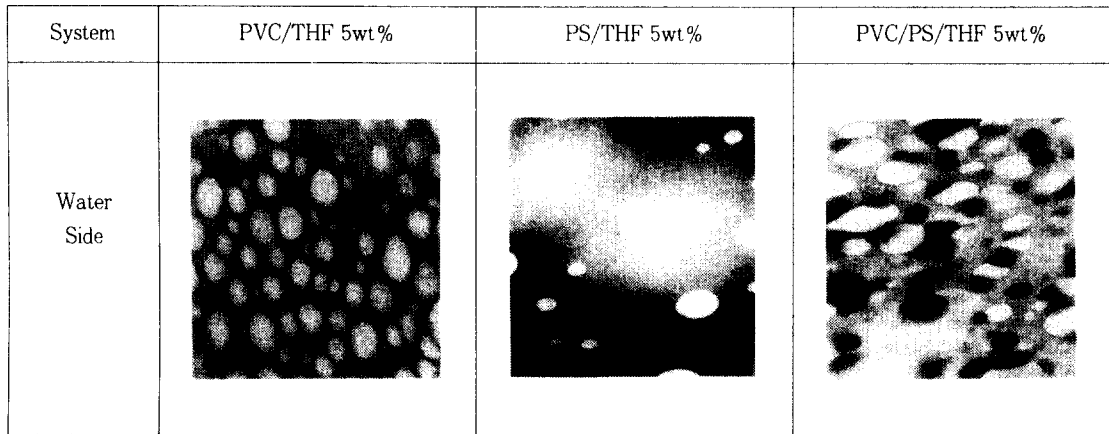


Fig. 11. Transmission electron micrographs of ultrathin PVC/PS polyblend membranes.

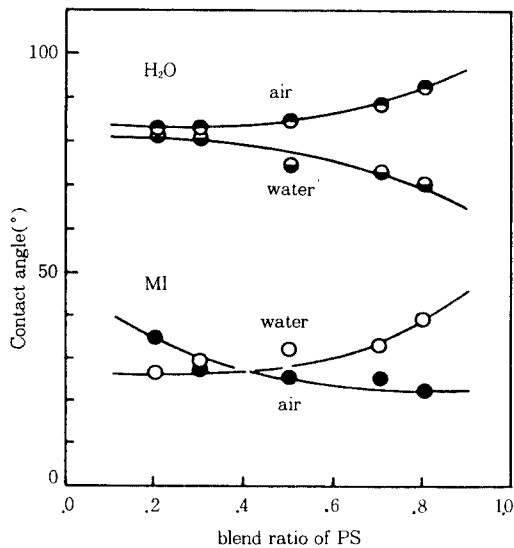


Fig. 12. Correlation between contact angle and blend ratio for PVC/PS polyblend membranes.

렬의 형태로 상분리되어 있는 구조를 나타낸다. 이와 같이 직렬형의 상분리가 일어난 구조의 막은 용해도 매개변수가 다른 종류의 고분자를 용매혼합(Solvent blend)시켜 수면전개법으로 제막하였을 때 일어나는 독특한 현상이라고 사료된다. 이같은 현상은 Fig. 11의 PVC/PS 혼합 수면 전개 박막의 수면측 TEM 사진에 나타난 바와 같이 혼합박막의 구조는 단일 고분자 박막의 막 형상과 상당히 다름을 보여주고 있으며, PVC와 PS의 단일박막의 형상이 조합된 형태를

나타낸다. 또한 박막의 두께 방향에 대하여 PVC의 막형상이 수면측 표면에 배향해 있으며, PS의 막형상은 공기면측 표면에 배향하고 있는 구조를 보여주고 있다. PVC가 수면측으로 배향되어지는 현상은 PVC가 PS보다도 친수성이 강하기 때문에 물과의 친화력에 의하여 수면측으로 배향되는 반면 PS가 공기면측으로 배향되어지는 현상은 PS가 PVC에 비하여 소수성이 큰 사실에 기인된다고 사료된다.

공기와 고분자막, 물과 고분자막의 계면에서 고분자의 배향을 알아보기 위하여 수면전개법에 의해 제조된 PVC/PS 혼합박막의 표면성질을 검토하였다. 고체표면의 표면장력은 일반적으로 액체의 접촉각 측정에 의하여 평가되며, 그 결과를 Fig. 12에 나타냈다. Fig. 12에서 볼 수 있는 바와 같이 PS의 혼합비율이 증가할수록 H₂O의 접촉각은 공기면측에서 증가하였고 수면측에서는 감소하는 경향을 나타내었다. 한편 CH₂I₂의 접촉각은 수면측에서 증가, 공기면측에서 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 Table. 1의 PS 혼합비율이 증가함에 따라 공기면측의 표면장력이 수면측보다 낮은 결과와도 일치한다. 이와 같이 공기면측에서 H₂O의 접촉각이 크고, MI의 접촉각이 작은 결과는 공기면측의 막표면이 소수성을 띄고 있으며, 소수성이 강한 PS가 배향되어 있음을 나타낸다. 또한 수면측에서 CH₂I₂의 접촉각이 크고, H₂O의 접촉각이 작은 결과는 수면측의 막표면이 친수성을 띄고 있으며, 친수성이 PS보다 강한 PVC가 배향되어 있음을 시사하고 있다. 이상과 같은 PVC/PS 혼합 적층막의 기체투과 모델과 TEM의 막구조 사진 그리고

Table 1. Surface Tensions of PVC/PS Polyblends

Air side PS/PVC	Contact angle(°)		Component tension (dyne/cm)		
	H ₂ O	CH ₂ I ₂	γ_s^d	γ_s^h	γ_{sv}
2/8	83.2	35.5	39.7	2.5	42.2
3/7	84.1	30.2	42.1	1.9	44.0
5/5	85.4	26.1	44.6	1.3	45.9
7/3	88.6	25.5	45.0	0.7	45.7
8/2	93.1	22.5	47.5	0.1	47.6

Air side PS/PVC	Contact angle(°)		Component tension (dyne/cm)		
	H ₂ O	CH ₂ I ₂	γ_s^d	γ_s^h	γ_{sv}
2/8	82.5	27.0	43.5	2.1	45.6
3/7	81.1	28.7	42.7	2.6	45.3
5/5	75.0	32.6	39.6	5.3	44.9
7/3	73.1	33.9	38.3	6.4	44.7
8/2	70.3	39.6	34.9	8.7	43.6

표면접촉각의 결과로부터 용매혼합법에 의한 PVC/PS 수면 전개 혼합박막 구조는 직렬형태로 상분리된 독특한 구조를 갖는다.

Fig. 13에 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.

4. 결 론

수면전개법으로 제조한 Polyvinylchloride와 Polystyrene 박막에 대하여 구조적 특성 및 기체투과특성을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

수면 전개 적층막의 기체투과거동은 고분자농도에 따른 막구조의 영향, 박막 적층횟수의 영향을 받았다. 고분자의 농도가 증가하거나 적층횟수가 증가하면 기체투과계수는 감소하였고 분리계수는 증가하였다. 이와 같은 결과는 고분자농도의 증가에 의한 막구조의 치밀해짐과 적층횟수 증가에 의한 blocking효과 등에 기인한다. 또한 기체투과기구는 고분자농도와 적층횟수에 따라 다공성의 Poiseille-Knudsen 혼합모델 및 비다공성의 solution-diffusion 모델의 투

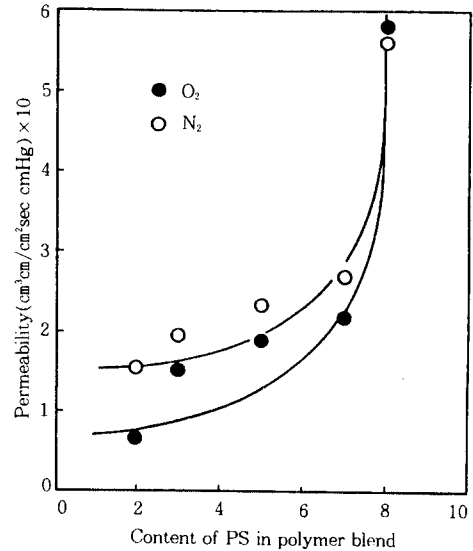


Fig. 13. Variation of N₂ and O₂ permeability with changing the PS blend ratio.

과거동을 나타냈다. 한편 다공성의 투과거동을 나타내는 막들의 기공크기는 PVC/THF계 20Å, PS/THF계가 36.8Å 이었다. 수면 전개 혼합 적층막에 있어서 투과계수는 PS의 혼합비율이 증가함에 따라, 분리계수는 PVC의 혼합비율이 증가함에 따라 증가했다. 한편 혼합박막의 구조는 공기면측에 소수성의 PS가, 수면측에 친수성인 PVC가 배향된 직렬혼합구조였으며, 기체투과거동 역시 series model을 따랐다.

감 사

본 연구는 한국과학재단의 연구비 지원에 의하여 수행된 결과의 일부로서, 연구비를 지원해 주신 과학재단에 감사를 드립니다.

기호설명

- Symbol : Definition
- d : density[g/cm³]
- D : diffusivity of gas molecule[cm²/sec]
- M : average molecular weight[-]
- p : pressure[cmHg]

- \bar{p} : mean pressure[cmHg]
 P : gas permeability[cm³(STP)cm/cm² sec cmHg]

Greek Letters

- θ : contact angle[°]
 γ : surface tension [dyne/cm]
 λ_m : mean free path of gas molecule[Å]
 σ' : time lag[sec]
 ϵ/κ : Lenard-John's force constant[K]
 δ : solubility parameter[(cal/cm³)^{1/2}]

Subscripts

- d : component of dispersion force
 h : component of hydrogen bonding force
 l : liquid
 l_i : interface between liquid and solid
 p : component of dipole moment
 s : solid
 sv : interface between solid and vapor

Superscripts

- d : component of dispersion force
 h : component of hydrogen bonding force
 p : component of dipole moment

참고 문헌

- R. J. Gardner, R. A. Grane, and J. F. Hannan, "Hollow fiber permeator for separating gases", *Chem. Eng. Prog.*, **73**, 76(1977).
- J. M. S. Henis and M. K. Tripodi, "Composite hollow fiber membranes for gas separation. The resistance model approach", *J. Memb. Sci.*, **8**, 233(1981).
- S. T. Hwang and J. M. Thorman, "The continuous membrane column", *AIChE. J.*, **26**, 558 (1980).
- 仲川 勤, 内田利久, "スピンキャスト 法による酸素固定膜の調製と 性質", *日本化学會誌*, **3**, 502 (1987).
- O. Albrecht, A. Laschewsky, and H. Ringsdorf, "Investigation of polymerizable multilayer as gas separation membranes", *J. Memb. Sci.*, **22**, 187(1985).
- A. Kakuta, Ozaki, and M. Ohno, "Gas permeation in freeze dried cellulose acetate membrane", *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **16**, 3249(1978).
- K. Haraya, K. Obata, T. Hakuta, and H. Yoshtome, "The permeation of gases through asymmetric cellulose acetate membranes", *J. Chem. Eng. Jpn.*, **19**, 431(1986).
- T. Kajiyama, Y. Nagata, S. Washizu, and M. Takayanagi, "Characterization and gas permeation of polycarbonate/liquid crystal composite membrane", *J. Memb. Sci.*, **11**, 39(1982).
- I. Terada, T. Haraguchi, and T. Kagiya, "Aggregation states oxygen permeability relationship of plasma-polymerized thin film from perfluorobenzene", *Polym. J. Jpn.*, **7**, 529(1986).
- J. H. Lee and S. C. Kim, "Hydrophilic-Hydrophobic IPN Membrane for Separation of Water/Ethanol Mixture", '86하계 Symposium, P. 286.
- I. Salyer et al., USP 3,799,356.
- 片岡健, 液體膜, 化學工學, **51**, 577(1987).
- J. T. Davis and E. K. Rideal, "Interfacial Phenomena", Academic Press, N. Y. (1963).
- W. J. Ward, W. R. Browall, and R. M. Salemme, *J. Memb. Sci.*, **1**, 99 (1976).
- W. R. Browall and W. J. Ward, USP 536650.
- 吉川正和, "進展する膜分離材料の開発動向", *工業材料*, **34**, 46(1986).
- 淺川史郎, 特開公 58-40127.
- 松浦梅一, 特開公 54-56985.
- 山田建孔, 特開公 54-146277.
- 남석태 · 최성부 · 최호상 · 김병식, "고분자용액의 수면 전계특성 및 박막구조", *Membrane (Korea)*, Vol. 1, No. 1(1991).
- 남석태 · 김병식, "수면 전계 적응막의 기체투과 특성에 관한 연구", *Polymer(Korea)*, Vol. 16, No. 1(1992).
- 최성부, "기체분리용 고분자막의 선택투과기구", *Transport Phenomena*, **4**, 17(1990).
- C. H. Lee, "Permeation properties in laminated membranes", *Separation Science*, **9**, 479(1984).