

## 다공성 고분자 분리막의 임계투과압력

전 현 수 · 안 효 성 · 이 영 진 · 송 인 호 · 이 용 택<sup>†</sup> · 이 형 근\*

충남대학교 화학공학과, \*한국에너지기술연구원  
(2006년 11월 3일 접수, 2006년 12월 8일 채택)

### Critical Breakthrough Pressure through Porous Polymer Membrane

Hyunsoo Jeon, Hyoseong Ahn, Youngjin Lee, Inho Song, Yongtaek Lee<sup>†</sup>, and Hyung-Keun Lee\*

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University 220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon, 305-764, Korea

\*Korea Institute of Energy Research 71-2 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon, 305-343, Korea

(Received November 3, 2006, Accepted December 8, 2006)

**요 약:** 다공성 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF, polyvinylidene fluoride) 그리고 폴리테트라플루오르에틸렌(PTFE, polytetrafluoroethylene)에 대하여 순수한 물, 0.1 M~4.0 M NaOH 수용액, 그리고 0.1 M~3.0 M NaHSO<sub>3</sub> 수용액을 사용하여 임계투과압력을 측정하였다. 임계투과압력은 동일한 평균 기공 크기의 PVDF보다 PTFE가 크게 나타남을 관찰할 수 있었다. NaOH 수용액의 경우 NaOH의 농도 증가에 따라 임계투과압력은 감소하였으며 1.0 M 농도에서 최소값을 나타낸 후 다시 증가함을 확인하였다. 그러나 NaOH이 아닌 다른 염을 용해한 수용액인 NaHSO<sub>3</sub> 수용액의 경우 농도를 3.0 M까지 증가하여도 임계투과압력이 계속 감소함을 알 수 있었다. 이와 같은 현상을 이론적인 Cantor 식으로 해석할 수 있었다.

**Abstract:** The critical breakthrough pressure through both porous PVDF (polyvinylidene fluoride) and PTFE (polytetrafluoroethylene) was measured using pure water, 0.1 M~4.0 M NaOH aqueous solutions and 0.1 M~3.0 M NaHSO<sub>3</sub> aqueous solutions. The critical breakthrough pressure through PTFE was observed to be higher than that through PVDF membrane at the same pore size. The critical breakthrough pressure decreased as the molar concentration of NaOH increased up to 1.0 M reaching the minimum and then increased further after 1.0 M NaOH up to 4.0 M NaOH. On the other hand, the critical breakthrough pressure measured using NaHSO<sub>3</sub> aqueous solutions was decreased with increasing the concentration of NaHSO<sub>3</sub>. The critical breakthrough pressure could be well interpreted with Cantor's equation.

**Keywords:** critical breakthrough pressure, contact angle, surface tension, porous polymer membrane

### 1. 서 론

접촉분리막(membrane contactor) 기술은 둘 또는 그 이상의 성분들로 구성된 공급물로부터 하나 또는 그 이상의 성분들이 분리막을 통하여 다른 성분보다 더 빠르게 선택적으로 이동하여 분리할 수 있는 분리 기술이다. 두 접촉 상간의 접촉 계면이 접촉 분리막의 기공(pore)에 고정되어 있으므로 기존 기술에서 나타날 수 있는 많은 문제점을 해결할 수 있는 장점이 있다[1-3]. 접촉 분리막 기술은 기체 혼합물로부터 액체를 사용하여 기체 중의 일부 성분을 흡수(absorption)하거나, 액체

혼합물로부터 기체를 사용하여 액체 중의 일부 성분을 기체상으로 탈거(stripping)할 수 있다. 또한 액체 혼합물로부터 서로 혼합되기 어려운 다른 액체를 사용하여 일부 성분을 용매 추출(solvent extraction)할 수 있으므로 기존 기술을 대체할 수 있는 기술로 사용될 수 있다 [4-6].

기체 흡수 접촉 분리막의 분리 원리는 기상이 분리막 기공을 채우고 분리막의 다른 한쪽 면은 수용액에 의해 차단되어 있어 기상의 기체나 휘발성 성분의 화학퍼텐셜이 액상보다 높을 경우 흡수가 일어난다. 기체가 액상으로 분산됨을 방지하기 위하여 액상의 압력이 더 높게 유지되어야 한다. 액상이 분리막의 기공을 채우게

<sup>†</sup>주저자(e-mail : ytleec@cnu.ac.kr)

된 경우는 기상의 압력을 액상의 압력보다 기상이 액상으로 투과되기 전 수준까지 높게 유지함으로써 액상이 기상으로 빠져나오음을 방지하여야 한다. 기-액 접촉 분리막에 의한 흡수 기술은 일부 상용화되어 혈액에 산소를 공급(oxygenation)하는 용도로 활용되고 있다[7].

접촉 분리막으로서 사용되는 분리막의 재질이 폴리에틸렌(PE: polyethylene), 폴리프로필렌(PP: polypropylene), 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF: polyvinylidene fluoride), 폴리테트라플루오르에틸렌(PTFE: polytetrafluoroethylene)과 같은 소수성(hydrophobic) 고분자인 경우 액상이 수용액이면 분리막이 젖지 않으므로 분리막 기공은 자연스럽게 기상으로 채워진다. 따라서 기공에 채워진 기체가 액상으로 빠져나가는 현상을 방지하기 위하여 액상의 압력이 기상의 압력보다 높게 유지하여야 한다[8]. 액상의 압력을 기상의 압력보다 Cantor 식에 의하여 얻을 수 있는 일정 수준까지 유지하여도 액상은 소수성 고분자막의 기공으로 투과할 수 없다. 이와 같은 원리에 의하여 기상과 액상은 접촉 분리막의 액상 측 기공 입구에서 계면을 형성하게 되며 이렇게 고정된 계면을 통하여 물질이 선택적으로 이동한다[9,10]. 한편, 친수성(hydrophilic) 분리막을 사용하면 분리막 기공은 모세관 힘에 의하여 젖게 되며 액상으로 채워진다. 따라서 액상이 기상으로 누출됨을 방지하기 위하여 기상의 압력을 Laplace-Young 식에 의하여 구할 수 있는 모세관 압력 이하로 유지하여야 한다. 이와 같은 원리를 이용하여 혈액 산소 공급기, 발효기에 기포 형성 없이 산소 공급, 탄산음료수에 이산화탄소를 공급하는 공정으로 활용될 수 있다. 공급물이 액체이고 투과물이 기체인 경우도 접촉 분리막 기술의 중요한 응용 분야가 될 수 있다[11]. 반도체 가공에 사용되는 물에 용존되어 있는 산소를 분리 제거하는 공정에 활용될 수 있는데, 이것은 수용액 중의 용존성 기체 혹은 휘발 성분이 상대적으로 화학퍼텐셜이 낮은 기상으로 용출되어 나오는 특성을 이용한 것이다[12].

본 논문에서는 기공크기가 서로 다른 PVDF와 PTFE 다공성 분리막에 대한 임계투과압력을 순수한 물, 0.1 M ~ 4.0 M NaOH 수용액, 그리고 0.1 M ~ 3.0 M NaHSO<sub>3</sub> 수용액을 사용하여 측정하였다. 또한 이렇게 관찰된 임계투과압력을 Cantor 식을 이용하여 해석하고자 하였으며, 수용액의 젖음 정도를 정량적으로 나타내기 위하여 표면전개계수를 염의 농도함수로 구하고자 하였다.

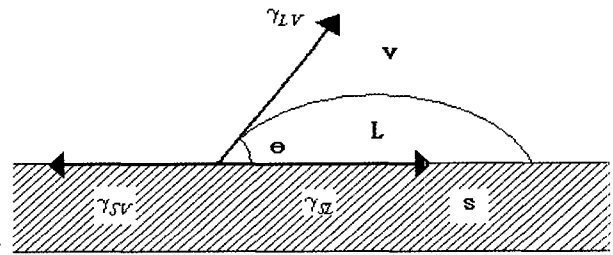


Fig. 1. Contact angle formation on a solid surface.

## 2. 이 론

젖음 현상은 산업 공정이나 일상생활에서 접하게 되는 일반적 현상으로서 인쇄, 페인트, 표면처리, 그리고 세정에서 계면의 젖음 특성을 조절해야 하는 경우가 많다. 고체 표면에 액적이 접촉하면 Fig. 1과 같이 기체-액체-고체의 삼상 접촉이 이루어지며[13,14], 접촉점에서 액적은 표면에 대하여 일정한 접촉각(contact angle)을 이룬다. 접촉각은 고체-액체, 고체-기체, 기체-액체 표면 에너지의 특성을 나타낸다.

이때 소량의 표면 에너지 변화는 접촉 면적의 변화를 유도하게 되며 다음 식과 같이 나타낼 수 있다.

$$\Delta G = \Delta A(\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) + \Delta A\gamma_{LV}\cos(\theta - \Delta\theta) \quad (1)$$

여기서  $\Delta A$ 는 면적변화  $\gamma_{SL}$ ,  $\gamma_{SV}$ ,  $\gamma_{LV}$ 는 각각 고체-액체, 고체-기체, 기체-액체 표면에서의 표면 에너지를 나타낸다. 평형 상태에서는 면적 변화에 대한 자유에너지 변화가 최소가 되므로 다음과 같은 Young 식을 얻을 수 있다[15].

$$0 = \gamma_{SL} - \gamma_{SV} + \gamma_{LV}\cos\theta \quad (2)$$

접촉각이 90° 이상이 되면 고체 표면에 젖지 않고 액적상태를 유지하며, 0°이면 액적은 고체 표면에 퍼져 젖게 된다. 표면에서 힘의 불균형이 생기면 표면에 액적이 표면 전개(spreading)되며 그 전개 계수(spreading coefficient;  $S_{LS(V)}$ )는 다음과 같다.

$$S_{LS(V)} = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV} \quad (3)$$

이러한 표면 전개는 계면활성제 등으로 조절할 수 있

으며 코팅[16], 화장품[17] 등에서 유용하게 이용된다. 표면전계수 값이 양의 값이면 표면이 젖게 되며 (wetting), 음의 값이면 젖지 않게(dewetting) 된다. 젖음은 여러 가지 공정에서 아주 중요한 역할을 하는 데 상전이[18], 폐에서 에어로졸을 흡착하는 것에도 중요한 인자가 된다[19].

임계투과압력과 기공크기의 관계는 다음과 같은 Cantor 식으로 나타낼 수 있다.

$$D = \frac{4\gamma_{LV}\cos\theta}{\Delta P_b} \quad (4)$$

$D$ 는 기공직경,  $\theta$ 는 접촉각,  $\gamma_{LV}$ 는 액체의 표면장력,  $\Delta P_b$ 는 임계투과압력을 나타낸다. Cantor 식은 수은침투법(Mercury porosimeter)에서도 이용하는 식으로 투과 발생 시의 투과 유체 압력으로서 투과되는 기공의 크기를 계산할 수 있다. 이 식은 충분히 작은 균일한 원통형 기공에 대해서 그리고 굴곡의 반경이 일정하다고 가정할 수 있는 경우에 적용할 수 있다[1-3].

대부분 분리막은 불규칙적인 기공을 나타낸다. 어떤 막들은 섬유형의 구조를 가지며 그 기공들은 인접한 섬유들 사이에 남겨진 불규칙한 공간들이다. 또 다른 막들의 기공들은 스펀지에 있는 구멍들 구조이며 서로 다른 방향을 향하고 서로 간에 교차되기도 한다[8]. 따라서 Cantor 식에 의한 이론값과 실제 실험을 통해 얻은 측정값 사이에는 상당한 차이가 있을 수 있다. 그러므로 이론값으로 막의 임계투과압력을 유추하는 것은 가능하지만 분리막 접촉각의 안전한 운전을 위해서는 측정값이 반드시 필요할 것으로 판단된다. 본 연구에서는 임계투과압력의 이론값과 측정값을 얻기 위해 접촉각, 표면장력, 임계투과압력을 실험을 통하여 측정하였다. 접촉각은 임계투과압력을 이론적으로 구하는데 적용될 뿐만 아니라 표면장력과 관련이 있으므로 막과 용액 사이의 젖음성을 특성 짓는 데도 유용하다. 표면을 적시기 위한 액체의 경향성은 표면 형상과 액체의 성질들에 의해 결정된다. 액체 방울이 평판 고분자 막의 표면에 접촉했을 때 최종 형상은 액체의 방울과 표면의 젖음성에 의해 결정되며, 표면의 젖음성은 액체 내에 존재하는 분자력과 액체와 표면 사이에 존재하는 분자력의 상대적인 크기에 의존한다. 이들 분자력과 표면 젖음성은 액체 방울을 고분자 표면에 떨어뜨려 만들어진 접촉각

에 의해 예측할 수 있다. 접촉각이  $0^\circ$ 인 것은 다공성 또는 비다공성 표면이 완전히 젖음성이라는 결과인 반면에 접촉각이  $0^\circ \sim 90^\circ$  사이인 것은 물방울이 인력에 의해 비다공성 표면에 퍼지고 다공성 기공에는 젖음 현상이 예상된다. 접촉각이  $90^\circ$  이상인 것은 액체가 둥글게 모이거나 고체 표면으로부터 멀어지려는 경향이 있는 것이며 그로 인해 비젖음성 경향을 나타낸다. 낮은 표면장력을 가진 액체는 주로 대부분의 고분자 표면에 젖으며 접촉각은  $0^\circ$ 이다. 그러나 낮은 표면 에너지를 가지는 PTFE와 같은 물질에 대해서는 낮은 표면장력을 가지는 액체들이라도 많은 종류가 비젖음성을 나타내는 것으로 알려졌다[20]. 특히 마이크로 크기의 기공들을 가진 구조의 막들은 표면과 액체에 의한 접촉각, 기공 크기 그리고 액체의 표면장력이 중요한 요소로 작용한다.

### 3. 실험

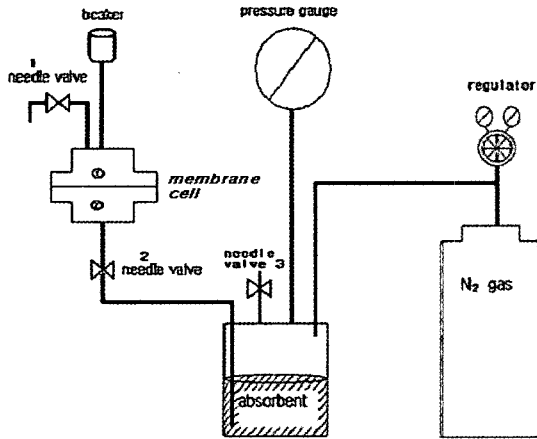
본 실험에 사용한 다공성 분리막의 물리적 특성을 Table 1에 나타내었으며, 분리막의 기공을 주사전자현미경(SEM: scanning electron microscope, JSM-6300, Jeol Ltd., Japan)으로 관찰하였다. 기공크기는 제품 설명서에서 인용하였으며, 분리막의 형상(morphology)과 두께(thickness)는 주사전자현미경 분석을 통하여 측정하였다.

접촉각은 접촉각 측정 장치(drop shape analysis 100, Germany)를 이용하여 측정하였다. 용액의 부피는  $2 \mu\text{L}$ 의 일정한 양을 사용하였다. 접촉각 값은 온도에 따라 변화할 수 있으므로 상온에서 측정하였으며 5초 간격으로 10번 측정하여 평균값을 구하여 사용하였다. 실험에 사용된 용액의 표면장력은 링(ring) 방법(KRÜSS GmbH K8, Germany)으로 상온에서 높은 표면에너지 값을 가진 백금 링을 사용하여 측정하였다. 링 방법은 미세저울에 연결된 백금으로 만들어진 링을 액체의 표면으로부터 끌어 당겼을 때 접촉된 액체가 끊어져 떨어질 때의 힘에 의해 측정된다. 모든 실험은 상온에서 수행하였으며, 오차를 최소화하기 위해 10번 이상 실험하여 그 평균치를 취하였다. 측정된 표면장력의 편차는  $\pm 1\%$  이내이다[21].

분리막에 대한 임계투과압력을 측정하기 위하여 Fig. 2와 같은 실험 장치를 사용하였다. 임계투과압력 측정용 다공성 분리막을 Fig. 3에 나타낸 분리막 셀에 장착

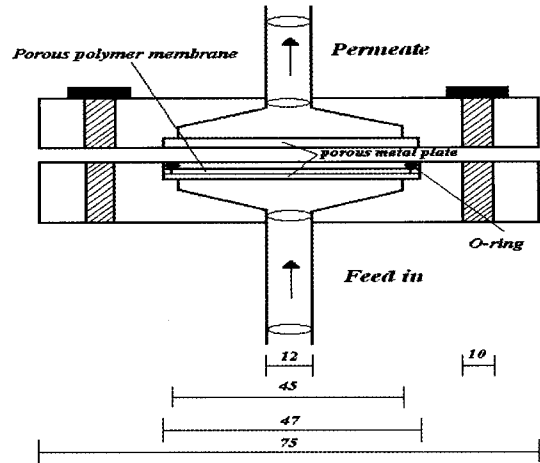
**Table 1.** Physical Properties of Porous Membranes

Membrane	PVDF		PTFE	
Pore size (μm)	0.22	0.45	0.2	0.45
Diameter (mm)	47	47	47	47
Manufacture company	Milipore		Sartorius	

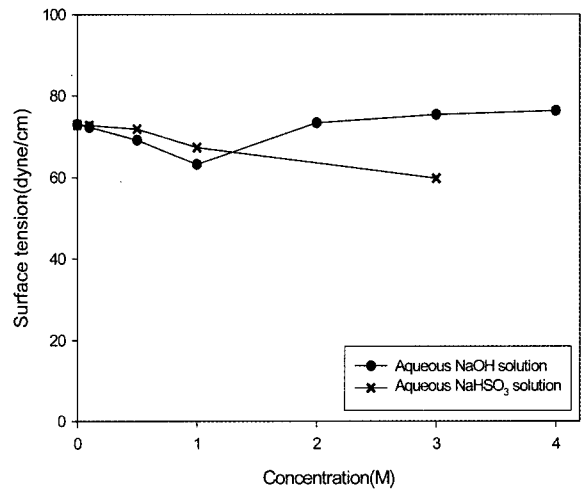


**Fig. 2.** Experimental apparatus for measurement of critical breakthrough pressure.

하여 임계투과압력을 측정하였다. 분리막 하부 공간에 용액을 채우기 위한 가압 장치가 연결된 저장 탱크에 투과 수용액을 채우고, 저장 탱크를 가압하여 임계투과 압력 측정 장치의 분리막을 지지할 수 있는 다공성 스테인리스 스틸 판을 포함한 하단 부분까지 용액으로 채운 다음 밸브를 닫아 용액이 저장 탱크로 빠져 나가지 못하도록 한다. 저장 탱크의 배기 밸브를 열어 압력을 대기압으로 유지한다. 분리막을 지지할 수 있는 다공성 스테인리스 스틸 판 위에 건조 상태 측정 대상 분리막과 O-ring을 설치한 다음 분리막 셀의 상부를 조립 고정한다. 막의 상부 공간에 막과 친화력이 없는 물을 육안 식별이 가능한 투명 판 유량계 높이까지 가득 채운 상태에서 가압 측 질소가스 밸브를 열고 압력을 단계적으로 서서히 상승시키면 유량계의 유체 높이가 변하는 최초 투과 압력을 관찰한다. 임계투과압력 실험은 상온에서 평판막(PVDF, PTFE)에 대하여 수행하였으며 용액으로서 순수한 물과 0.1 M~4.0 M NaOH, 0.1 M~3.0 M NaHSO<sub>3</sub> 수용액을 사용하였다.



**Fig. 3.** A schematic of membrane cell.



**Fig. 4.** Surface tension of aqueous solutions.

#### 4. 결과 및 고찰

##### 4.1. 수용액 표면장력 및 접촉각

Cantor 식에 따르면 표면장력과 접촉각이 임계투과압력을 결정하는 중요한 물성이다. Fig. 4에 수용액의 종류와 농도 별로 측정한 표면장력을 나타내었다.

순수한 물에 대한 표면장력 값은 문헌 값 72.9 dyne/cm로 일치하였고, NaHSO<sub>3</sub> 수용액은 농도에 비례하여 표면장력 값이 감소함을 확인할 수 있었다. NaHSO<sub>3</sub> 수용액의 농도를 1.0 M로 증가하면 67.3 dyne/cm, 3.0 M로 수용액의 농도를 증가하면 표면장력 값은 59.7 dyne/cm로 감소하므로 NaOH 수용액에서는 1.0 M 농도에서 가장 낮은 표면장력인 63.2 dyne/cm임

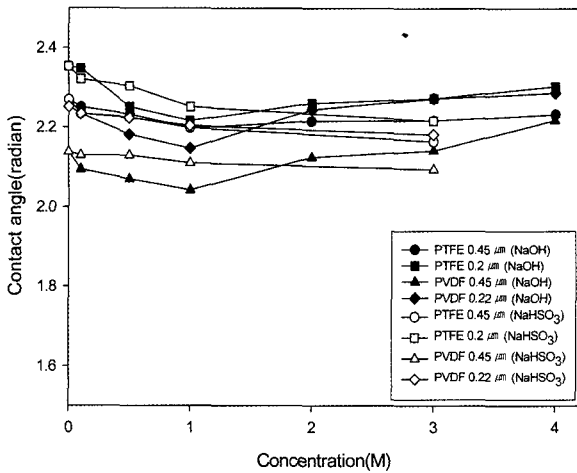


Fig. 5. Contact angle of aqueous solution with porous membranes.

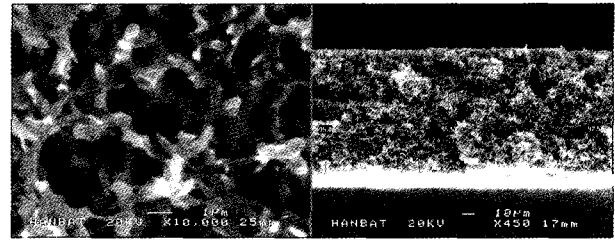
을 관찰할 수 있었다. 1.0 M 이후의 농도 2.0 M에서는 73.3 dyne/cm로 증가함을 관찰할 수 있었다. 수용액의 농도를 3.0 M로 증가했을 때, 75.3 dyne/cm, 4.0 M 농도에서는 76.24 dyne/cm로 증가하였다. 즉, NaOH 수용액은 1.0 M 농도에서 가장 낮은 최소값을 가지고, 1.0 M 이후의 농도에서는 표면장력 값이 증가하였다. 따라서 1.0 M 농도는 NaOH 수용액의 임계점으로 판단된다.

분리막에 대한 수용액의 종류와 농도별로 측정된 접촉각을 순수한 물에 대한 접촉각과 비교할 수 있도록 Fig. 5에 나타내었으며, 순수한 물에 대한 분리막의 접촉각 값을 수용액에 대한 기준 값으로 사용하였다.

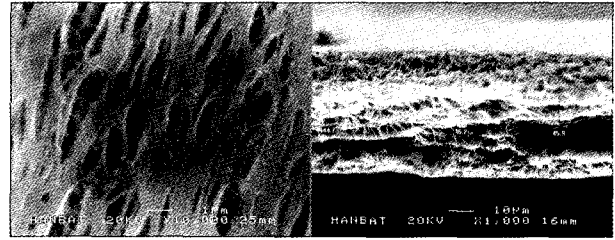
NaOH 수용액의 경우 PTFE 0.45 μm에서 수용액의 접촉각은 농도가 0.1 M, 0.5 M, 1.0 M로 증가할수록 2.25, 2.23, 2.20 radian으로 감소하였다. 임계점인 1.0 M 농도에서 가장 작은 접촉각 값을 나타내었으며, 임계점 이후의 2.0 M~4.0 M 농도에서는 접촉각이 증가하였다. 1.0 M 농도에서 감소하다가 급격히 증가하는 것은 NaOH 수용액의 표면장력 값에서 확인했듯이, 1.0 M 농도가 임계점이기 때문인 것으로 판단된다.

NaHSO<sub>3</sub> 수용액에서는 PTFE 0.45 μm 분리막의 접촉각은 0.1 M, 0.5 M, 1.0 M, 3.0 M 농도에서 2.23, 2.22, 2.20, 2.16 radian으로 농도가 증가할수록 감소하였다. NaHSO<sub>3</sub> 수용액의 표면장력 값이 감소할수록 접촉각 값도 감소함을 관찰할 수 있었다.

PTFE 분리막은 PVDF 분리막에 비해 큰 접촉각을 나타내었으며, 이것은 PTFE가 PVDF보다 더 작은 표면 에너지를 나타내기 때문이라고 해석할 수 있다. 또한,



(a) PVDF 0.22 μm



(b) PTFE 0.2 μm

Fig. 6. Surface morphology and thickness of typical porous membranes.

본 실험에서 측정된 접촉각이 여러 문헌에서 보고된 매끄러운 표면의 막에 대한 접촉각보다 큰 값을 나타내는 이유는 막의 기공과 표면의 거칠기가 접촉각을 증가시킨 결과로 판단된다.

#### 4.2. 임계투과압력

주사전자현미경을 통한 분리막의 표면 이미지와 단면을 Fig. 6에 나타내었다.

그림에서 볼 수 있듯이 분리막 재질에 따라 기공 형상이 매우 다양함을 알 수 있었다. 주사전자현미경 결과 다공성 분리막의 기공은 일정한 크기로 되어 있지 않았고, 불규칙하게 분포되어 있음을 확인할 수 있었다. 또한 분리막 제품 설명서에 있는 기공의 크기 값과 크게 차이를 확인할 수 있었다.

Cantor 식을 이용하면 평균 기공크기, 접촉각 그리고 표면장력 값으로 이론적인 임계투과압력 값을 계산할 수 있으며, Table 2에 NaOH 수용액에 대한 이론적 임계투과압력을 나타내었다.

순수한 물의 임계투과압력은 PTFE 0.45 μm, 0.2 μm에서 4.11 atm, 10.14 atm 값으로 계산되었다. NaOH 수용액의 0.1 M 농도에서 임계투과압력은 같은 분리막 PTFE 0.45 μm, 0.2 μm에서 3.99 atm, 10.01 atm으로 순수한 물보다는 낮은 임계투과압력으로 나타났다. 이는 임계투과압력을 나타내는 중요한 물성으로 접촉각과 표면장력 값이 반영된 결과로 사료된다. NaOH 수용

**Table 2.** Theoretical Critical Breakthrough Pressure through Aqueous NaOH Solution (unit : atm)

	0.0 M	0.1 M	0.5 M	1.0 M	2.0 M	3.0 M	4.0 M
PTFE 0.45 $\mu\text{m}$	4.11	3.99	3.73	3.25	3.86	3.98	4.12
PTFE 0.2 $\mu\text{m}$	10.14	10.01	8.58	7.51	9.20	9.59	10.07
PVDF 0.45 $\mu\text{m}$	3.43	2.97	2.62	2.84	3.37	3.56	4.03
PVDF 0.22 $\mu\text{m}$	8.23	7.98	7.11	6.82	8.20	8.72	8.97

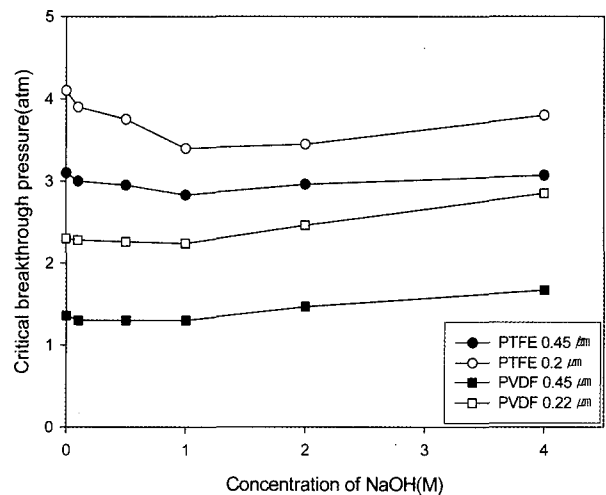
**Table 3.** Theoretical Critical Breakthrough Pressure through Aqueous NaHSO<sub>3</sub> Solution (unit : atm)

	0.0 M	0.1 M	0.5 M	1.0 M	3.0 M
PTFE 0.45 $\mu\text{m}$	4.11	3.92	3.83	3.47	2.93
PTFE 0.2 $\mu\text{m}$	10.14	9.78	9.48	8.35	7.09
PVDF 0.45 $\mu\text{m}$	3.43	3.37	3.33	3.03	2.62
PVDF 0.22 $\mu\text{m}$	8.23	8.03	7.82	7.14	6.14

액에서 접촉각과 표면장력 값의 임계점이 1.0 M 농도 임을 관찰할 수 있었는데, 임계투과압력에서도 1.0 M 농도에서 가장 낮은 임계투과압력 값을 관찰할 수 있었다. PTFE 0.45  $\mu\text{m}$  분리막의 임계투과압력은 0.1 M 농도에서 3.99 atm 그리고 1.0 M 농도에서 3.26 atm으로 나타났다. 임계점 이후의 농도 2.0 M 농도에서는 3.87 atm 그리고 3.0 M 농도에서는 3.98 atm으로, 농도가 증가하면 임계투과압력 값도 증가하는 것으로 나타났다.

Table 3에 NaHSO<sub>3</sub> 수용액에 대한 이론적인 임계투과압력 값을 나타내었다. NaHSO<sub>3</sub> 수용액을 사용하는 경우 PTFE 0.45  $\mu\text{m}$  분리막의 임계투과압력은 0.1 M 농도에서 3.93 atm, 1.0 M 농도에서 3.47 atm 그리고 3.0 M 농도에서는 2.93 atm으로 농도가 증가하면 임계투과압력 값이 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 이것은 접촉각과 표면장력 측정에서 NaHSO<sub>3</sub> 수용액은 NaOH 수용액과는 다르게 임계점을 나타내지 않고 지속적으로 감소하였기 때문인 것으로 판단된다.

NaOH 수용액 농도의 함수로 다공성 PVDF와 PTFE 분리막을 통한 임계투과압력을 측정하여 Fig. 7에 나타내었다. 실험으로 측정한 임계투과압력 값은 Cantor 식으로부터 계산된 값과는 다소 차이가 남을 관찰할 수 있었다. NaOH 수용액에서는 0.1 M 농도에서 PTFE 0.45  $\mu\text{m}$  분리막은 3.0 atm 그리고 1.0 M 농도에서 2.83 atm으로 가장 낮은 임계투과압력 값을 나타내었다. 2.0 M 농도에서 2.96 atm, 4.0 M 농도에서는 3.07 atm의 값을 확인할 수 있었다. 1.0 M의 임계점 이후의 농도에서는 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. NaOH 수



**Fig. 7.** Critical breakthrough pressure through aqueous NaOH solution.

용액에서 표면장력과 접촉각에서 수용액의 농도 1.0 M에서 임계점을 나타내었는데, 이 경향이 임계투과압력 실험값에도 그대로 반영됨을 확인할 수 있었다.

임계투과압력 값이 Cantor 식으로부터 계산된 이론값과 차이가 나타나는데, 이것은 Cantor 식으로부터 계산된 임계투과압력 값은 평균기공크기로 계산되었지만, 실제 분리막은 주사전자현미경으로 볼 수 있듯이, 기공형상이 구형이 아니고 재질에 따라서 다양한 형태를 가지며 기공의 크기 또한 다양하게 분포하고 있기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 이론적 값은 정성적 평가 자료로만 활용할 수 있음을 확인할 수 있었다.

서로 다른 염의 영향을 관찰하기 위하여 NaHSO<sub>3</sub> 수

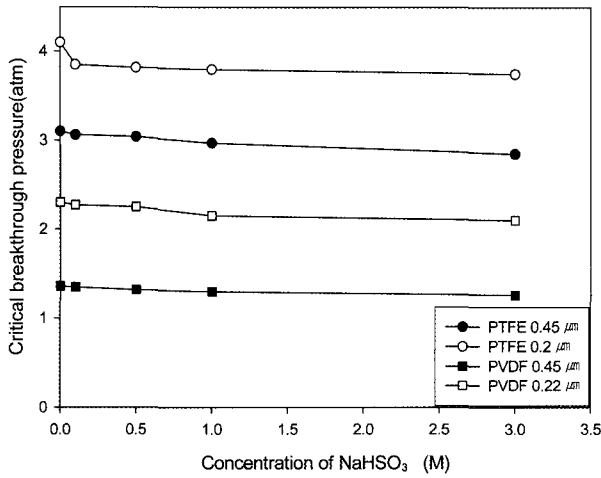


Fig. 8. Critical breakthrough pressure through aqueous NaHSO<sub>3</sub> solution.

용액에 대한 임계투과압력을 측정하였으며 그 결과로 Fig. 8에 나타내었다. NaHSO<sub>3</sub>의 수용액에서는 농도가 증가함에 따라 임계투과압력 값은 감소함을 확인할 수 있었다. 0.1 M 농도에서 PTFE 0.45 μm 분리막의 임계투과압력은 3.06 atm이고, 1.0 M 농도에서 2.97 atm 그리고 3.0 M 농도에서 2.85 atm으로 감소함을 관찰할 수 있었다. NaHSO<sub>3</sub> 수용액에 대한 표면장력 값과 접촉각 값은 농도가 증가함에 따라 그 값이 감소하는 것을 확인하였는데, 그 경향이 임계투과압력에서도 반영되는 것을 확인하였다. NaOH 수용액과 다르게 임계점없이 농도 증가에 따라 임계투과압력 값이 감소하는 것으로 나타났다.

4.3. 표면전개계수

표면전개계수는 분리막의 젖음 정도를 판단할 수 있는 중요한 물성이다. 표면전개계수는 분리막 표면에서 힘의 불균형이 생기므로써 표면이 젖는 현상을 간접적으로 나타낼 수 있는 지표로서, 분리막의 젖음 정도를 판단할 수 있는 척도이다. 표면전개계수가 양의 값이면 젖게되고, 음의 값을 가지면 젖지 않게 된다. 분리막의 경우 소수성이라 음의 값을 나타내며, 농도가 진해짐에 따라 표면전개계수가 증가하여 상대적으로 농도가 낮은 수용액보다 분리막 표면이 젖게 되는 것을 알 수 있었다. Fig. 9에 NaOH 수용액에 대한 표면전개계수를, Fig. 10에 NaHSO<sub>3</sub> 수용액에 대한 표면전개계수를 각각 나타내었다.

NaOH 수용액에서 0.1 M~1.0 M까지는 표면전개

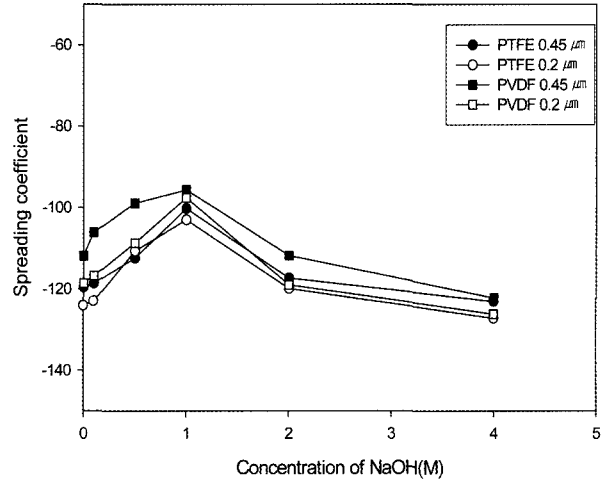


Fig. 9. Spreading coefficient of aqueous NaOH solution.

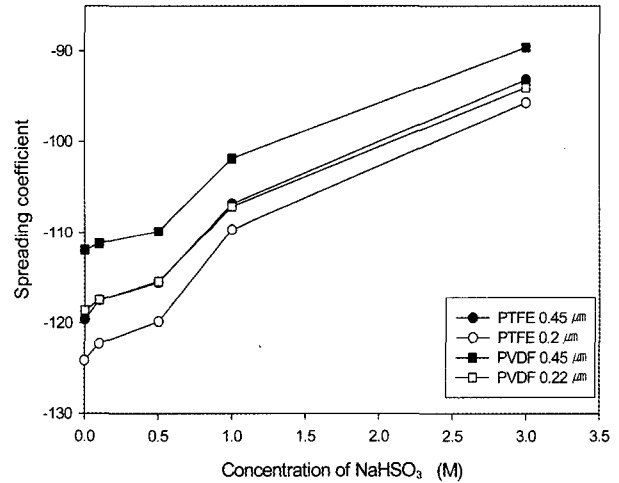


Fig. 10. Spreading coefficient of aqueous NaHSO<sub>3</sub> solution.

수가 증가하였으며, 이로써 분리막 표면의 젖음 정도가 증가할 것으로 판단된다. 농도가 1.0 M~4.0 M 범위에서는 표면전개계수가 감소하였다. 즉, NaOH 수용액의 경우 1.0 M 농도에서 접촉각이 최소값을 나타내었으며, 2.0 M~4.0 M에서는 증가하는 것을 관찰할 수 있었는데, 표면전개계수는 분리막과 NaOH 수용액의 젖음 정도를 농도의 함수로 정량화하여 나타낼 수 있기 때문에 유용하게 활용할 수 있을 것으로 판단된다.

NaHSO<sub>3</sub> 수용액의 경우에는 농도가 증가함에 따라 표면전개계수가 증가하는 것을 알 수 있었다. 이로써 NaHSO<sub>3</sub> 수용액에서 농도가 증가하면 접촉각이 감소함을 간접적으로 나타낼 수 있으며, 그 결과 분리막 표면에 젖음 정도가 증가한 것으로 판단된다.

## 5. 결 론

소수성 다공성 분리막의 기공을 수용액이 최초로 투과하는 임계투과압력을 평균 기공크기, 접촉각, 표면장력으로 표현하는 Cantor 식을 이용하여 이론적인 임계투과압력 값을 계산하였다. Cantor 식으로 계산된 이론값과 측정된 임계투과압력 값은 다소 차이가 있었으며, 이것은 주사 전자현미경으로 관찰된 막의 형상에서도 볼 수 있듯이 기공형상이 구형이 아니고 재질에 따라서 다양한 형태를 가지며 기공의 크기 또한 다양하게 분포하고 있기 때문인 것으로 판단된다. 임계투과압력을 평판막(PTFE, PVDF)에 대하여 순수한 물과 0.1 M~4.0 M NaOH 수용액, 0.1 M~3.0 M NaHSO<sub>3</sub> 수용액을 사용하여 측정하였다. 동일한 평균 기공 크기의 PTFE 분리막을 통한 임계투과압력이 PVDF 분리막보다 NaOH 수용액이나 NaHSO<sub>3</sub> 수용액 모든 경우에 대하여 크게 나타냄을 알 수 있었다. NaOH 수용액에 대한 임계투과압력의 경우 1.0 M 농도에서 최소값을 나타냄을 관찰할 수 있었으나, NaHSO<sub>3</sub> 수용액의 경우는 농도가 증가하면 계속 감소함을 알 수 있었다. 임계투과압력을 결정짓는 중요한 물성인 접촉각과 표면장력을 측정하였고, 이로부터 표면전개계수 구하여 분리막과 수용액의 젖음 정도를 정량적으로 분석할 수 있었다. 접촉각과 표면장력의 감소는 표면전개계수를 증가시켜 분리막의 젖음 정도를 증가시킴을 확인할 수 있었다.

## 감 사

본 연구는 산업자원부 전력산업연구개발사업의 연구비 지원으로 수행되었기에 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. 조영환, 김희택, 류경옥, 이영수, "Water-hydrated Ca-based sorbent의 이산화황 제거에 관한 연구", *화학공학의 이론과 응용*, **3(2)**, 2597 (1997).
2. 이철수 외 20명, "접촉막 소재제조 및 응용공정 기술 확보를 위한 중장기 전략수립", 산업자원부, 고려대학교 (2002).
3. 윤인주, 정진기, 이후인, "다공성 분리막의 기공 크기 측정 기술 개발", 과학기술처, 한국자원연구소 (1994).
4. S. B. Rho, W. Ahn, and M. A. Lim, "Estimation of critical surface tension and adsorption characteristics of aqueous solution on PMMA powder by measuring contact angle", *Polymer*, **21**, 1 (1997).
5. C. J. van Oss, "Interfacial force in aqueous media", **89**, pp. 89-101 Marcel Dekker, New York (1994).
6. R. D. Noble and S. A. Stern, "Membrane separations technology: principles and applications", pp. 467 - 483, Elsevier Science B.V., Amsterdam, The Netherlands (1995).
7. P. H. M. Feron and A. E. Jansen, "CO<sub>2</sub> separation with polyolefin membrane contactors and dedicated absorptions liquids: performances and prospects", *Sep. Pur. Tech.*, **27**, 231 (2002).
8. H. Kreulen, C. A. Smolders, G. F. Versteeg, and W. P. M. van Swaaij, "Determination of mass transfer rates in wetted and non-wetted microporous membranes", *Chem. Eng. Sci.*, **48**, 2093 (1993).
9. V. Y. Dindore, D. W. F. Brilman, F. H. Geuzebroek, and G. F. Versteeg, "Membrane-solvent selection for CO<sub>2</sub> removal using membrane gas-liquid contactors", *Sep. Pur. Tech.*, **40**, 133 (2004).
10. 이영진, 송인호, 전현수, 안효성, 이용택, 이형근, "평판형 분리막 접촉기를 이용한 이산화황 흡수 분리", *멤브레인*, **16(4)**, 196 (2006).
11. M. Mulder, "Basic principles of membrane technology", pp. 168-169, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands (1996).
12. C. M. Chan, "Polymer surface modification and characterization", Hanser, Munchen, Germany (1993).
13. A. W. Neumann and Jan K. Spelt, "Applied surface thermodynamics", Marcel Dekker, New York (1996).
14. N. K. Adam, "The chemical structure of solid surfaces as deduced from contact angles", *American Chem. Soc.*, **43**, 52 (1964).
15. R. E. Collins and C. E. Cooke, "Fundamental basis for the contact angle and capillary pressure", *Trans Faraday Soc.*, **55**, 1602 (1959).
16. Y. Lee, J. Jeong, I. J. Youn and W. H. Lee,



- “Modified liquid displacement method for determination of pore size distribution in porous membranes”, **130**, *J. Membr. Sci.*, 149 (1997).
17. D. R. Karsa, “Industrial applications of surfactants”, *The Royal Soc. of Chemistry*, London (1987).
18. 김종득, “계면현상론”, pp. 82-95, 아르케 (1999).
19. 이까다 요시도, “표면의 과학”, pp. 114-119, 겸지사 (1996).
20. <http://www.surfchem.co.kr/tech/tech.html>, September 06 (2006).
21. H. S. Joo, D. H. Lim, Y. J. Park, and H. J. Kim, “Relationship of PSA performance and contact angle”, *Adhesion and Interface J.*, **6**, 1 (2005).