

合成 高分子膜의 氣體 透過 特性

The Characteristics of Gas Permeabilities of Synthetic Polymer Membranes

金 啓 用 · 李 奎 珪

I. 서 론

膜을 이용한 氣體透過의 研究가 실시된 것은 오랜 옛날이지만 文獻上에 최초로 발표된 論文은 1831年 J. Roy Inst. vol. 2에 실린 J. V. Mitchell¹의 研究論文이다. 그후 1866年 T. Graham²이 고무막을 이용하여 氣體의 「permeation mechanism」을 提案하였는데 이 理論은 오늘날까지도 그 타당성을 인정받고 있다.

Graham이 제안한 透過메카니즘은 氣體가 膜과 접촉하면 (A) 膜의 한면에 氣體가 응축하여 膜表面에서 溶解하게 된다(溶解過程), (B) 다음에 氣體의 溶解에 의해서 생긴 濃度勾配에 의해 氣體가 膜中으로 擴散하여(擴散過程), 膜의 다른 면에 도달하게 된다. 이면에서 다시 氣體狀態로 되어 蒸發하게 된다. 이 過程에서 擴散過程은 아직 非定常狀態이지만 (C) 잠시 후에 膜中の 氣體濃度勾配는 濃도가 진한 방향으로 直線으로 배열 된다(D). 이 狀態는 定常狀態가 된다. 이 段階에서 氣體가 다른 면에서 떨어지는 速度는 일정하게 된다(Fig. 1).

이 메카니즘은 膜에 pore가 없는 소위 均質膜(nonporous homogeneous membrane)에서의 透過메카니즘이다. 따라서 氣體중에도 凝縮性을 가지고 있고 물이나 그 이외의 液體에 溶解性이 큰 氣體는 당연히 透過速度도 커지게 된다.

Graham 以後에도 膜을 이용한 氣體透過에 대한 연구는 활발하게 진행되었는데 그 중에서 Weller와 Steiner³는 混合氣體中에서 특징한 기체를

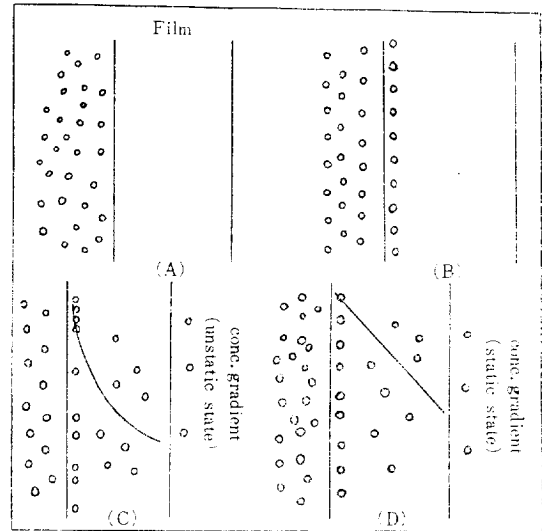


Figure 1. Permeation mechanism of gas in plastic film.

濃縮하는 程度를 이론적으로 研究하였으며 거의 같은 시기인 1954년에는 Brubaker, Kammermeyer⁴가 폴리에틸렌, 비닐크로리드-비닐아세테이트 공중합체 및 폴리(삼플루오르화-염화에틸렌)膜을 이용하여 6~7氣壓下에서 混合氣體의 分離濃縮을 研究發表하였다.

또 1965年 S. A Stern⁵은 천연가스에서 헬륨을 분리하기 위하여 플루오르가 다량 함유된 合成 高分子膜을 이용하여 천연가스에 대한 透過性을 검토하였으며 1968년에는 美國의 Du pont社에서 水素의 分離回收를 위한 장치 “Permassep permeators”를 개발하였다⁶. 이것은 polyester 中空纖維를 이용하여 石油의 脫黃에 이용되었던 水素를 回收하여 再使用하기 위한 것이다.

이같은 均質膜이외에도 셀룰로오스아세테이트

한양대학교 (Kea Yong Kim and Kyu Hyen Lee, Department of Industrial Engineering, College of Engineering, Hanyang University, Seoul 133, Korea)

膜과 같은 非對稱膜(heterogenous membrane)과 多孔質膜(micro porous membrane)을 이용한 氣體透過에 대한 研究도 많이 발표되어 있다. 그러나 高分子膜의 氣體透過는 주로 均質膜을 이용하는 것이 그 대표적인 것이기 때문에 여기에서는 均質膜을 이용한 氣體透過를 중심으로 하여 그 理論과 장치 및 透過에 미치는 諸因子들의 影響에 관하여 간단하게 소개하고자 한다.

2. 透過係數의 測定

2-1. 定常狀態의 경우

두께 l , 面積 A 인 膜을 Fig. 2와 같은 容器에 隔膜으로 고정시키고 한쪽에는 壓力이 P_1 인 기체를 다른 한쪽에는 같은 종류의 壓力 P_2 ($P_1 > P_2$)인 기체를 도입했을 경우 氣體는 膜의 表面에 溶解하여 擴散을 하게 된다. 일정 시간후에는 氣體의 移動速度가 일정하게 되는 定常狀態가 된다. 이 定常狀態를 式으로 나타내기 위해서는 Fick의 제 2법칙을 이용한다.

$$\text{즉, } \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1)$$

이 식에 境界條件으로 a) 정상상태흐름에 대하여 $\partial c / \partial t = 0$, b) $x=0$ 에서 $c=c_1$, c) $x=l$ 에서 $c=c_2$ 라고 하면 式(1)의 積分은 다음과 같이 된다.

$$c_x = c_1 - \frac{(c_1 - c_2)x}{l} \quad (2)$$

$$\frac{\partial c}{\partial x} = -\frac{(c_1 - c_2)}{l} \quad (3)$$

여기에서 c 는 膜中の 透過氣體濃度이며 x 는 膜內의 高濃度側表面에서의 위치이다. 式(2), (3)은 定常狀態條件下에서는 膜의 두께를 통하여 透過氣體濃도가 直線의으로 變化하는 것을 의미하는 것이다. 面積 A , 두께 l 인 膜을 통하여 t 時間동안에 移動하는 氣體의 量 q 는 Fick의 第1法則의 積分에서 구할 수 있다.

$$\text{즉, } R = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (4)$$

여기에서 R 은 단위시간, 단위면적당 氣體의 移動速度이며 D 는 擴散係數이다.

$$q = DA \int_0^t - \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=l} dt \quad (5)$$

式(5)와 (3)에서 다음과 같은 式을 얻을 수 있다.

$$q = \frac{DA(c_1 - c_2)t}{l} \quad (6)$$

膜의 界面에서 濃度 C_1, C_2 는 Henry의 法則에 의해 접촉하고 있는 氣體의 壓力 p_1, p_2 와 平衡상태가 되기 때문에

$$C_i = S p_i \quad (i=1, 2 \dots) \quad (7)$$

가 되며 式(6)은 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$q = \frac{DSA(p_1 - p_2)t}{l} \quad (8)$$

여기에서 S 는 溶解度係數이다. 이 式(8)은 膜을 통한 氣體透過量을 계산하는 基本式이다 이 式은 $A, (p_1 - p_2), t, l$ 에 CGS단위로 1을 이용하면

$$q = D \cdot S \text{가 된다} \quad (9)$$

이때 q 를 p 로 표시하면, $p = D \cdot S$ (10)

이 되며 이 p 를 透過係數라고 한다. 가장 많이 이용되고 있는 단위는 $\text{cm}^3(\text{S. T. P}) \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec. cmHg}$ 이다.

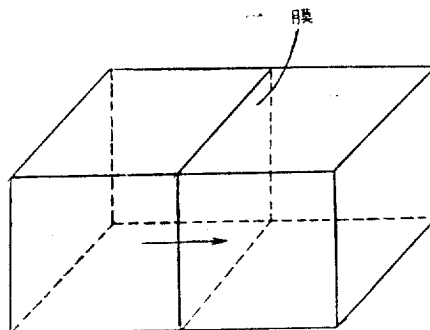


Figure 2. 境界面에서의 膜과 氣體의 移動

2-2. 非定常狀態의 경우

처음에 膜中に 氣體가 전혀 없고 膜의 한쪽면에 氣體가 접촉할 경우 氣體가 膜中을 擴散하여

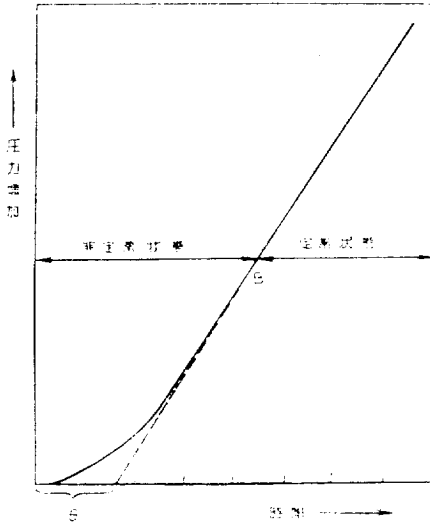


Figure 3. 膜에 대한 氣體의 透過曲線

다른쪽면에 도달할 때까지는 일정한 시간이 걸리게되며 다시 定常狀態가 될 때까지 다시 일정한 시간이 필요하다. 이것을 Fig.3에 나타내었다.

定常狀態가 透過係數를 측정하는데 이용되는데 반해 定常狀態에 도달하는데 걸리는 시간 즉 time-lag는 擴散係數를 計算하는데 이용된다. 濃度依存性이 없는 擴散係數를 가진 固體를 통하여 透過할 경우 Fick의 第2法則 $\partial c/\partial t = \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$ 를 다음과 같은 境界條件 初期條件에 대하여 Daynes⁷는 數學的으로 說明하였다.

$$C(0, t) = C_1, \quad C(L, t) = C_2, \quad C(x, 0) = C_0 \quad (11)$$

여기에서 x 는 두께 L 인 膜中の 위치를 나타낸다. 이 解는 다음과 같이 된다.

$$C = C_1 + (C_2 - C_1) \frac{x}{L} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{C_2 \cos n\pi - C_1}{n} \sin \frac{n\pi x}{L} \exp \left\{ -Dn^2\pi^2 \frac{t}{L^2} \right\} + 4 \frac{C_0}{\pi} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{2m+1} \sin \frac{(2m+1)\pi x}{L} \exp \left\{ -D(2m+1)^2\pi^2 \frac{t}{L^2} \right\} \quad (12)$$

面 $x=0$ (低壓側)에서 膜의 단위면적에서 擴散되는 氣體가 빠져나오는 速度는 $D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0}$ 라고 하면 式(12)에서 유도된다. 이것을 時間에 관하

여 적분하면 시간 t 에 따른 단위면적을 통하여 통과한 氣體量을 얻을 수 있다.

$$q = D(C_2 - C_1) \frac{t}{L} + \frac{2L}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{C_2 \cos n\pi - C_1}{n^2} \left[1 - \exp \left\{ -Dn^2\pi^2 \frac{t}{L^2} \right\} \right] + 4 \frac{C_0 L}{\pi^2} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)^2} \left[1 - \exp \left\{ -D(2m+1)^2\pi^2 \frac{t}{L^2} \right\} \right] \quad (13)$$

$t \rightarrow \infty$ 가 되면 式(13)은 t 에 直線形에 점점 접근하게 된다.

$$q = \frac{D}{L} \left[(C_2 - C_1)t + \frac{2L^2}{D\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{C_2 \cos n\pi - C_1}{n^2} \right) + \frac{4C_0 L}{\pi^2} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)^2} \right] \quad (14)$$

$$= \frac{D}{L} \left[(C_2 - C_1)t - \frac{C_2 L^2}{6D} - \frac{C_1 L^2}{3D} - \frac{C_0 L^2}{2D} \right] \quad (15)$$

따라서 q 를 t 에 대하여 플롯하면 Fig.3에서와 같이 t 가 커짐에 따라 直線에 가까운 曲線이 얻어진단 이 直線은 勾配가 $D(C_2 - C_1)/L$ 이고, 切片은 t 軸과 다음과 같은 θ 에서 교차된다.

$$\theta = \frac{1}{(C_2 - C_1)} \left(-\frac{C_2 L^2}{6D} + \frac{C_1 L^2}{3D} - \frac{C_0 L^2}{2D} \right) \quad (16)$$

대부분의 透過實驗에서 $C_1 = C_0 = 0$ 가 되기 때문에 漸近線 t 軸의 切片은 다음과 같다.

$$\theta = -\frac{L^2}{6D} \quad (17)$$

式(17)은 Fig. 3에 플롯된 實驗데이터에서 擴散係數를 決定하는데 대단히 편리하다.

한편 순수한 기체의 透過係數 p 가 混合氣體系에서 混合된 상태에서 얻어진 透過係數와 일치되는가를 Stannett⁸가 polyethylene膜을 이용하여 조사하였다. 그 結果는 Table I, Table II와 같다.

헬륨-탄산가스, 산소-탄산가스系에서 구한 헬륨, 산소의 透過係數는 약간씩 증가하고 있다. 이것은 polyethylene膜에 대한 탄산가스의 溶解度係數가 커서 高壓側에서 平衡에 도달하기 전에 擴散이 생겨 부분적으로 헬륨이나 산소의

Table I. Polyethylene膜의 炭酸가스共存下에서 헬륨의 透過

溫度 (°C)	混合氣體의 組成(%)		全壓力 (mmHg)	透過係數 ($P(\text{He})$)
	He	CO ₂		
0	100	0	63	2.5×10^{-10} 2.4
	9.1	90.9	678	
30	100	0	61	11.0
	8.9	91.1	686	13.0
60	100	0	63	37.0
	9.0	91.0	665	57.0

Table II. Polyethylene膜의 混合氣體系에서 透過係數, 測定時의 교반의 影響

	混合氣體의 組成 (%)		P_{O_2}	
	O ₂	CO ₂	30°C	60°C
純粹酸素	100	0	10×10^{-9}	45×10^{-9}
교반하지않음	9	91	16	75
교반을실시함	9	91	10	42

酸素의 壓力: $63 \pm 1 \text{ mmHg}$

濃도가 커지기 때문이라고 생각된다. 따라서 Table III에 표시한 것과 같이 高壓側을 충분히 순환시킬 수 있는 교반을 실시하면 순수한 기체에서 얻은 透過係數와 잘 일치된다.

일반적으로 混合氣體는 충분히 교반하기 때문에 透過係數는 混合氣體系에서도 순수한 氣體에서 구한 것과 거의 誤差가 없다.

다만, 親水性高分子膜에 水蒸氣의 存在, 炭化水素로 된 高分子膜에 炭化水素系 有機溶媒蒸氣

의 存在는 氣體의 透過係數를 증가시킨다는 것이 알려져 있다.

Graham의 메카니즘에 의하면 氣體가 溶解될 때 濃도의 크기(溶解度係數 S)는 氣體가 膜中을 移動하는 速度(擴散係數 D)의 影響을 받는다고 한다. 膜을 構成하고 있는 高分子의 segment에 氣體가 吸着, 溶解하여 이 segment사이를 氣體分子가 擴散하여 全體적으로 氣體가 膜을 透過한다. 이 메카니즘을 溶解-擴散機構(solution-diffusion mechanism)이라 한다. 또 氣體의 溶解度係數는 溫度가 상승하면 낮아지는데 반해 擴散係數는 증가한다. 즉 segment의 간격및 크기가 溫度가 증가함에 따라 증가하기 때문에 擴散에 活性化에너지가 관계하게 된다. 따라서 膜에 의한 氣體의 透過는 活性擴散(activated diffusion)이라고 할 수 있다. 이것도 均質膜의 중요한 특징중의 하나이다.

3. 氣體透過用 裝置

氣體透過裝置를 최초로 고안한 사람은 Kammermeyer⁴이다. 이 裝置는 各種 高分子膜을 이용하여 炭산가스, 수소, 산소등의 混合氣體를 6氣壓下에서 透過實驗을 비교하기 위한 것으로 그 개략도를 Fig.4에 나타내었다.

Gas storage tank에 공급된 각종 기체는 이곳에서 균일하게 混合되어 透過 cell에 보내어진 다. 透過 cell은 여러 形態가 있지만 대표적인 것은 Fig.5에 나타낸 것과 같다. 공급된 混合氣體는 透過 cell內에서 透過가 일어나 透過된 氣體

Table III. Polyethylene膜에 의한 炭酸가스, 水素, 酸素, 窒素의 分離

(高壓側: 6.990氣壓, 低壓側: 0.991氣壓, 溫度306°K)

$Np \times 10^6$ $\frac{\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}}{\text{sec} \cdot \text{cm}^2}$	F	mole 分 率								
		CO ₂ X_f	H ₂ X_f	O ₂ X_f	CO ₂ X_0	H ₂ X_0	O ₂ X_0	CO ₂ X_p	H ₂ X_p	O ₂ X_p
0.250	0.326	0.116	0.265	0.181	0.037	0.160	0.199	0.200	0.400	0.178
0.297	0.015	0.116	0.265	0.181	0.114	0.262	0.182	0.272	0.450	0.150
0.296	0.0195	0.116	0.265	0.181	0.113	0.261	0.182	0.270	0.450	0.151
0.253	0.235	0.116	0.265	0.181	0.083	0.216	0.183	0.225	0.422	0.170
0.238	0.313	0.116	0.265	0.181	0.074	0.198	0.180	0.210	0.410	0.180
0.222	0.420	0.116	0.265	0.181	0.065	0.178	0.176	0.185	0.385	0.185
0.212	0.460	0.116	0.265	0.181	0.060	0.170	0.170	0.180	0.380	0.188

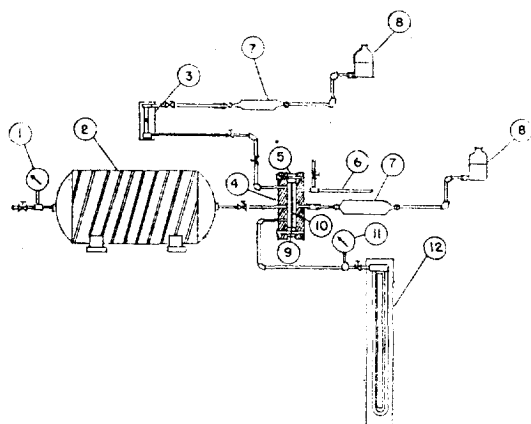


Figure 4. Apparatus for separation of plastic film.

1. 600-pound pressure gage
2. Gas storage tank
3. Flowrator
4. Steel flange 15 inches in diameter and 5/8 inch thick
5. Rubber gasket
6. Thermometer
7. Gas-sample collection bottle
8. Liquid-displacement bottle
9. Plastic membrane
10. Filter paper or porous metal membrane support
11. 100-Pound pressure gage, in 1-pound graduations
12. 50-inch mercury manometer

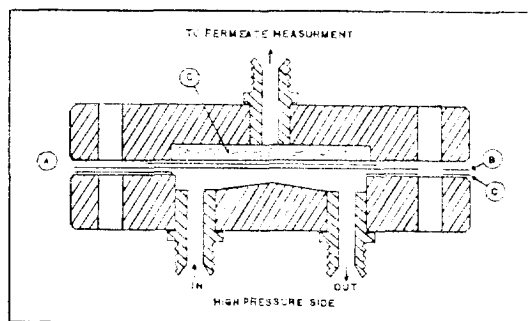


Figure 5. Details of permeation cell. (A) Filter paper (B) membrane, (C) gasket, (D) porous S.S. plate

는 gas-sample collection bottle로 보내어지고
 膜을 透過하지 못한 氣體는 flowrator를 통하여

나가게 된다. 또 일정한 溫度下에서 實驗을 실시
 하기 위하여 透過 cell 部分을 恒溫조속에 설치
 한 것도 있다.

透過操作은 加壓式과 vacuum system이 있다.
 前者는 公氣기체의 壓力에 의해 透過가 일어나
 는 것이며 後者는 vacuum pump로 減壓하여 그
 壓力差를 이용하여 透過가 일어나는 방법이다.

透過된 氣體의 分析은 여러가지 分析方法이
 있지만 일반적으로는 gas chromatography를 사
 용한다.

3. 1. 高分子膜의 氣體透過에 미치는 諸因子의 影響

氣體透過에 미치는 諸因子의 影響은 크게 2
 가지로 나눌 수 있다. 그중 하나는 透過條件因
 子, 즉 透過係數, 擴散係數, 溶解度係數 및 透過
 溫度, 水分등이 있으며 다른 하나는 膜을 이루
 고 있는 高分子의 化學的構造 및 이 構造의 變
 化이다.

3. 1. 1 透過係數, 擴散係數, 溶解度係數와 氣 體分子의 關係

各種 高分子膜은 각각 그 고유의 化學構造를
 가지고 있으며 結晶性高分子膜은 어느 정도의
 結晶構造를 가지고 있다 따라서 소정의 高分子
 膜에 대한 氣體의 透過係數比는 무기가스의 경
 우 거의 일정한 數値를 나타낸다(Table IV)°. 그
 러나 황화수소, 염소, 암모니아 수증기등과 같

Table IV. 氣體透過係數의 比

膜	$P \times 10^{11} (\text{cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg})$			P의比	
	炭酸 가스	酸素	窒素	$\frac{P_{O_2}}{P_{N_2}}$	$\frac{P_{CO_2}}{P_{N_2}}$
Saran	0.29	0.053	0.0094	5.5	30.9
Mylar	1.53	0.22	0.05	4.4	30.6
Nylon	1.6	0.38	0.10	3.8	16.0
Buthyl Rubber	518	13.0	3.12	4.2	17.4
Methyl Rubber	75	21.1	4.8	4.5	15.7
Polyethylene	352	55	19	2.9	18.5
Poly butadiene	1380	191	64.5	3.0	21.4
Natural rubber	1310	233	80.8	2.9	16.3

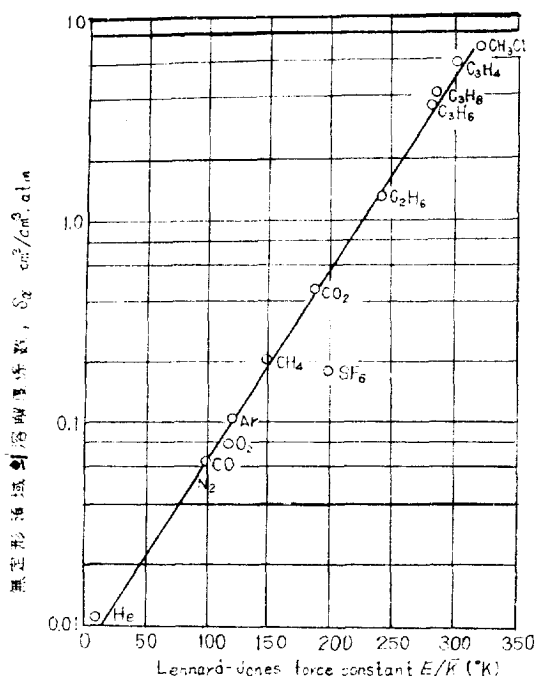


Figure 6. 氣體의 種類와 容解度의 關係.
(100% 無定形 polyethylene으로 換算)

은 凝縮性氣體의 數値는 광범위한 범위를 가지 고 있다.

이 現象은 合成高分子膜의 選擇透過性에 관계 되는 것으로 膜은 어느 정도 選擇透過性을 가지 고 있다고 할 수 있다. 한편, 透過係數는 溶解 度係數와 擴散係數의 곱으로 표시되기 때문에 이와같은 係數와 氣體分子사이에는 어떤 일정한 관계가 성립될 것으로 예상된다. 高分子膜에 대 한 溶解度係數와 氣體性質에 대해서는 氣體의 Lennard-Jones force constant와의 사이에 일정한 관계가 있는 것이 2~3개의 高分子膜에 대하 여 확인되었지만 이것 이외에도 여러 高分子膜 에서도 확인할 수가 있다^{10,11}. Fig.6에 polyethy- lene의 경우를 나타내었다.

擴散係數는 高分子 segment의 microbrown 運動에 의해 pore가 生成되는데 이 pore를 통하여 氣體가 膜中으로 擴散되는 容易도를 나타내는 것이다. 이때 氣體의 크기가 單量體單位보다 작 기 때문에 1~2개의 單量體單位의 運動에 필요

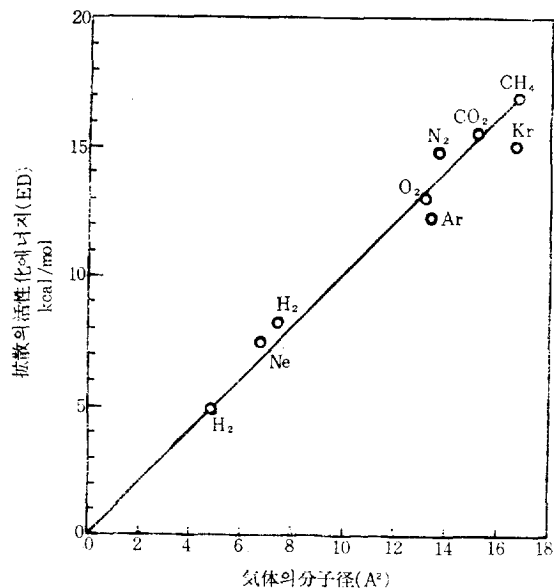


Figure 7. 擴散活性化 에너지(ED)와 氣體의 分子徑.
(PVC, Tg이하)

한 斷面積이 確保된다고 할 수 있다. 이와 같은 pore나 斷面積을 가진 공간을 氣體分子가 移動 하게 되기 때문에 擴散係數와 氣體分子徑사이에는 어떤 관계가 성립되어야 한다. 그러나 대부 분의 高分子膜에서는 일반적인 관계가 보이지 않고 있다. 예를들면 고무에 있어서 氣體의 擴散 活性化 energy(E_0)와 氣體分子徑간에는 直線關 係¹²가 있으며 이 관계는 PVC에서도 成立¹³되지만 염화비닐-비닐아세테이트 共重合體膜에서는 成立¹⁴되지 않는다. 이와같이 擴散係數나 이것과 관계되는 因子와 氣體分子徑사이에는 이해하기 어려운 문제가 있다. Fig. 7은 無可塑劑 PVC膜의 分子徑과 活性化 energy關係를 나타낸 것이다¹⁵.

3.1.2 溫度의 影響

高分子膜의 無機가스에 대한 透過係數 擴散係 數, 溶解度係數의 溫度依存性은 轉移點을 제외 하고는 일반적으로 Arrhenius equation이 적용 된다.

$$P = P_0 \exp(-E_p/RT) \quad (18)$$

$$D = D_0 \exp(-E_D/RT) \quad (19)$$

$$S = S_0 \exp(-\Delta H/RT) \quad (20)$$

$$E_p = \Delta H - E_D \quad (21)$$

여기에서 E_p , E_D 는 각각 겉보기透過, 擴散의 活性化 energy ΔH 는 겉보기溶解熱이며 P_0 , D_0 , S_0 는 각각 各式에서 preexponential factor이다.

또 高分子膜에 대한 氣體透過·擴散에 미치는 溫度의 影響중에서 중요한 것중의 하나는 轉移點이다. 1. 이 轉移點은 그 高分子의 T_g 와 대단히 유사하지만 일반적인 방법으로 구한 것(熱膨脹測定)과 같거나 $2\sim 3^\circ\text{C}$ 정도 낮다. 2. 轉移點은 氣體性質에 따라서 반드시 모든 氣體에 나타나는 것은 아니다. 이 現象의 代表的인 例를 Fig 8, 9^{16,17}, 10¹⁸에 나타내었다. Fig. 에서와 같이 轉移點을 경계로 하여 透過係數, 擴散係數가 變化하기 때문에 이 變化를 연구하면 어느 정도 高分子 segment의 運動變化를 추정할 수 있다.

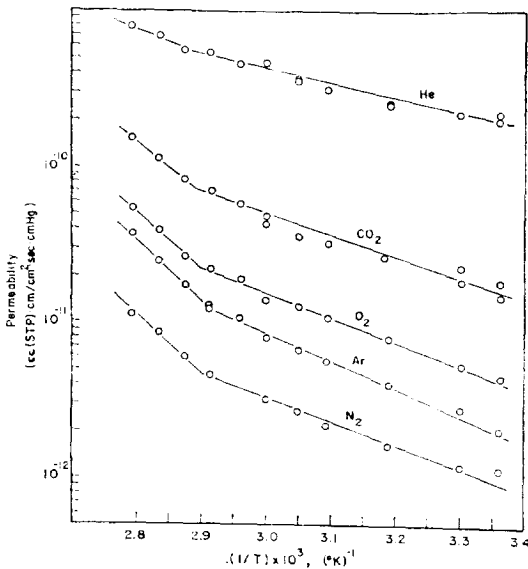


Figure 8. Temperature dependence of permeability of PVC to helium, carbon dioxide, argon, and nitrogen.

3.1.3. 水分의 影響

高分子 segment 運動은 水蒸氣가 高分子에 溶解하게 되던 變化되기 때문에 氣體透過와 水分은 밀접한 關係를 갖는다. 즉 親水性高分子에 水

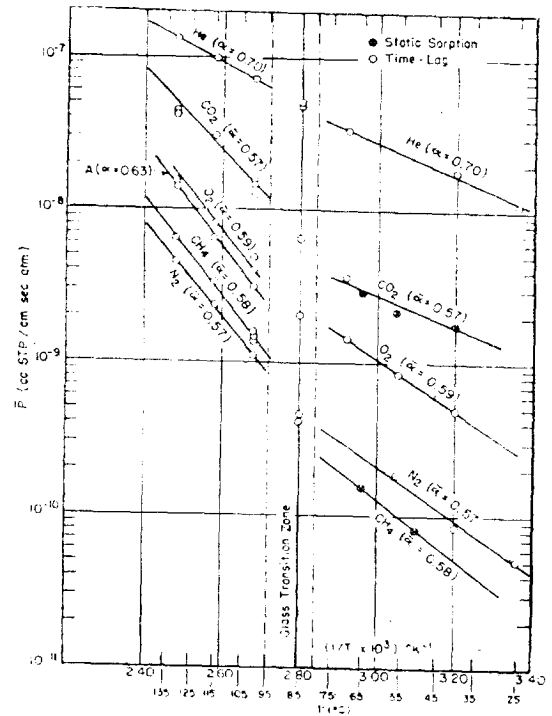


Figure 9. Permeability constants in crystalline polyethylene terephthalate.

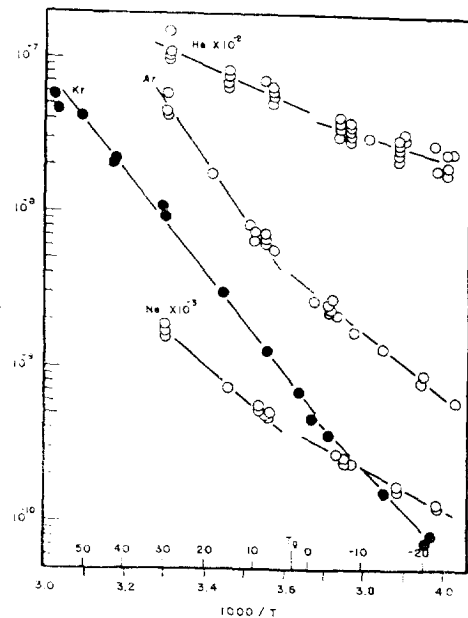


Figure 10. Arrhenius plots of noble gas diffusivity in PMA.

蒸氣가 溶解된 경우 polymer segment運動은 현저한 영향을 받는다. 물중에 氣體가 擴散하는 速度는 高分子中에 擴散하는 速度보다 100~10000倍程度 크다. 예를들면, 酸素의 경우 擴散係數는 25°C에서 $2.5 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{sec}$ 이다. PVC에 可塑劑를 添加한 경우는 透過係數가 2~3倍 커진다. Fig. 11에 셀로판의 酸素透過도와 相對濕度¹⁹를 나타내었다.

셀로판의 兩側에 濕度を 부여한 경우와 한쪽만 濕度を 부여한 경우 酸素는 高濕度側으로 加壓한 경우가 된다. 高分子膜의 化學組成이 不均一하여 親水性構造가 한쪽으로 치우쳤을 경우에

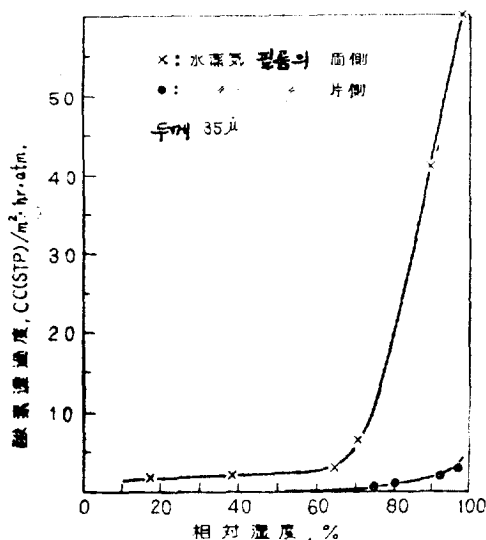


Figure 11. 셀로판의 酸素透過도에 대한 습도의 影響 20°C.

는 氣體의 透過에 “方向性”이 나타난다. 즉, 親水性構造가 高濕度側으로 향하거나 低濕度側으로 향하게 된다. Rogers²⁰는 PE에 VAc를 그래프트하여 이를 加水分解시켜 水酸基를 부여하여 이 “方向性”을 確認하였다.

3.2 高分子膜의 構造變化和 氣體透過性

3.2.1. 結晶化의 影響

結晶性高分子膜도 완전히 100%結晶은 아니다.

PE이나 고무등을 이용하여 Michaels¹⁰氏는 透過와 結晶化度の 關係를 研究한 結果, SF_6 , CH_4 , CH_3Cl , CO_2 와 같이 비교적 큰 分子뿐만아니라 CO , He 와 같은 작은 分子까지 溶解度係數와 無定形部分의 容積分率 α 의 關係에서 氣體는 結晶領域에서는 전혀 溶解되지 않음을 알았다. 이것은 結晶領域에서는 氣體의 透過가 일어나지 않는 것을 의미하는 것이다.

溶解度係數 S 는 完全無定形 高分子의 溶解度 S_a 와 無定形部分의 容積分率 α 와의 關係는 $S = \alpha S_a$ 이며 또 擴散係數 D 는 完全 無定形高分子의 擴散係數 D_a 와 幾何學的 阻害因子 β (geometric impedance factor), 또는 高分子鎖의 不動化因子 β (chain immobilization factor)로 나타낸다²¹.

$$D = D_a / \tau \beta \quad (22)$$

τ 는 氣體가 擴散되지 않는 結晶領域을 迂回된 距離가 멀기 때문에 考慮되는 因子이며 β 는 같은 結晶領域이 事實上 加高효과를 나타내는 것을 고려한 것이다. Table V에는 炭化水素系 高分子에 대한 τ, β 값을 나타내었다. Table에서와 같이 α 가 적은 경우 즉 結晶領域이 많으면 τ 에의 影響이 커지며 또 氣體分子가 커져도 β 가 커진다.

Table V. 結晶性炭化水素高分子의 τ, β 值 (25°C)

氣體	Grex ($\alpha=0.23$)		Alathon 14 ($\alpha=0.57$)		Hydropol ($\alpha=0.01$)	
	β	τ	β	τ	β	τ
He	1.1	6.4	1.0	3.2	1.0	1.43
O ₂	1.6		1.2		1.0	
A	1.8		1.2		0.0	
CO ₂	1.6		1.1		0.85	
CO	2.2		1.3		1.15	
N ₂	2.0		1.2		1.1	
CH ₄	2.5		1.4		1.15	
SF ₆	11.5		2.6		1.4	

이와같이 結晶化問題는 2가지 모델로 說明이 가능한데 반해 無定形部分의 α 가 정하여지면 密度를 결정할 수 있는데 같은 密度 및 α 를 가지고 있어도 測定者²²에 따라 透過係數는 다르기

때문에 약간의 問題點이 있다.

3.2.2 延伸의 影響

高分子膜에 대한 延伸의 影響은 다음 2가지의 原因이 있다.

1. 延伸에 의해 無定形領域과 結晶領域의 比率이 變化하여 結晶의 配位와 無定形部分의 性質이 變化한다.

2. 高分子膜의 製造過程에서 形成된 微細한 空隔(micro void)이 延伸에 의해 막히거나 커지게 된다.

1의 경우 PE를 30~90% 延伸하면 透過係數가 낮은 溫度에서는 30~50% 減少한다. 그러나 無定形高分子의 경우에는 延伸에 의한 透過係數의 變化는 없다²³. PE를 300% 延伸한 경우에는 透過係數는 減少하지만 擴散係數는 거의 變化하지 않는다.

2의 경우는 延伸에 의해 膜中에 存在하고 있는 微細한 空隔이 減少하여 氣體가 吸着되는 面積이 감소하기 때문이다.

3.2.3 極性基導入의 影響

PVA, cellopane이 乾燥時에 매우 낮은 氣體 透過係數를 나타내는 것은 水酸基에 의한 水素 結合이 加橋效果를 나타내어 高分子鎖의 不動化 役割을 하기 때문이다. 같은 의미로 PAN도 -CN基의 강한 極性에 의해 電氣的으로 高分子鎖間에 강한 相互作用을 유발하기 때문에 낮은 透過係數를 나타낸다. PE과 같이 極性이 작은 高分子膜에 히드록시기나, 鹽素를 도입하면 氣體의 透過性은 감소된다. Table VI는 PE과 AN을 그래프트시킨 影響을 나타낸 것²⁴이다. 그래프트에 의한 透過係數의 減少는 그리 심하지는 않지만 조금 減少한다는 사실은 명확하다.

이 이외에 膜을 製造하는 方法 즉 溶劑製膜法과 加熱加壓에 의한 製膜法이 있는데 이 製膜法의 선택에 따라 透過係數는 차이가 생긴다. 또 透過係數에 影響을 미치는 因子로는 加橋가 있다. 이 影響은 주위에 있는 置換基의 크기에 影響을 받는다. 예를들면 PS을 紫外線照射하면 分子間 및 分子內에 加橋가 생겨 透過係數가 1/10

로 減少²⁵된다.

Table VI. Gas Permeation of (Acrylonitrile-ethylene) Graft Copolymerization

Grafting Acrylonitrile	$P \times 10^{10} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$			$E_p, \text{ Kcal/mol}$		
	N ₂	O ₂	CO ₂	N ₂	O ₂	CO ₂
0	2.00	6.94	28.0	11.8	9.9	9.0
1.8	1.73	5.73	25.4	11.4	9.8	8.6
4.1	1.57	—	19.7	11.7	—	8.8
9.3	1.26	—	17.1	11.5	—	8.7
20.8	1.06	3.23	13.6	12.0	10.6	9.0
31.3	0.71	2.24	9.7	11.9	10.3	8.9

4. 工業的 應用

4.1. 平膜에 의한 헬륨의 濃縮

1965년에 Stern氏는 Fig. 12와 같은 시스템을 이용하여 天然가스중의 헬륨을 70%까지 濃縮하고 이를 冷却하여 순수한 헬륨을 얻었다.

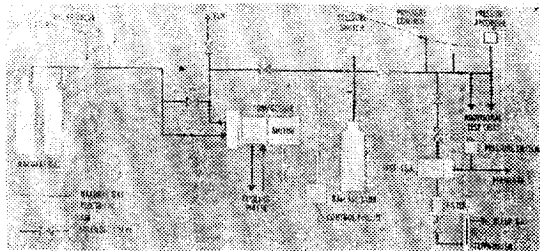


Figure 12. Schematic flow diagram of the life-test apparatus used to examine the long term permeation of teflon FEP to natural gas.

Table VII. 2段階의 透過에 의한 헬륨의 濃縮

天然가스組成 (%)	第1段透過	第2段透過
헬 률 5.8	溫度 47°C	溫度 26°C
窒 素 87.4	供給壓 60氣壓	供給壓 67氣壓
炭酸가스 0.4	透過가스중의 헬 률 20.3%	透過가스중의 헬 률 82.5%
아 르 곤 0.7	透過量 440m ³ /hr	透過量 17.4m ³ /hr
메 탄 의 3.7		

그 후 New Meixco의 Shiprock에서는 25μ의 非對稱膜을 샌드위치형으로 만들어 헬륨을 濃縮

하여 Table VII과 같은 결과를 얻었다²⁶. 平膜을 直徑 25cm, 길이 1.5m의 圓筒狀 module에 넣고 實驗을 실시하였다. 透過面積은 約 20m²이다.

單位容積當의 透過面積을 크게하는 方法으로 中空糸를 膜透過에 利用하는 것이다. 帝人에서 1972년에 polyester의 中空糸를 利用하여 廢가스에서 헬륨을 濃縮回收하는 裝置를 開發^{27,28}하였다. 中空糸를 이용한 module은 Fig. 13과 같다. 1 module당 透過面積은 300m²이며 供給가스는 50氣壓下에서 헬륨 72.3%, 酸素 6.2%, 窒素 21.5%의 組成이며 透過後에는 헬륨 97.1%, 酸素 1.6%, 窒素 1.3%이다. 流量은 1 module 당 1.34Nm³/hr이다.

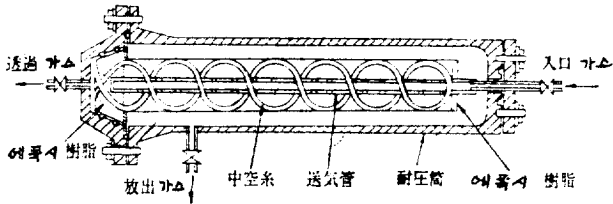


Figure 13. 中空糸를 이용한 氣體分離用 module.

4.2 中空糸에 의한 水素, 헬륨의 濃縮

Du pont社에서는 permasep(Fig. 14)을 考案하여 氣體混合物에서 水素나 헬륨을 分離하는데 成功하였다²⁹.

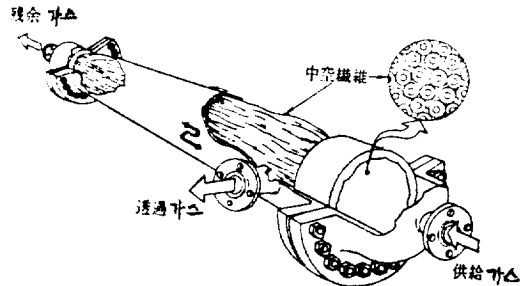


Figure 14. Permasep 透過用 module.

이 裝置는 外徑 50 μ 의 中空糸 5千萬개를 束친 것으로 表面積은 1 유닛당 2×10^4 m²이다. 또 水素分離用 "permasep" permeator는 外徑 36 μ , 內徑 18 μ 길이 4m의 polyester 中空糸를 약 3,200萬개 束친 것을 1 單位로 하여 Fig. 15와 같은 시스템에 이용하는 것이다³⁰. 操作條件은 水

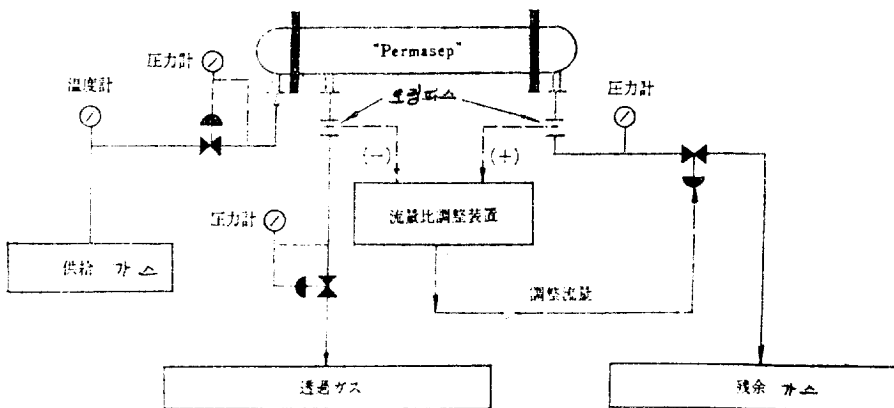


Figure 15. Permasep에 의한 水素回收用 流路系.

素 70%, 炭化水素(메탄, 에탄, 프로판등) 30%로 된 石油廢가스를 30~40°C, 壓力 45~50氣壓을 中空糸의 內側에 가하여 90%의 水素를 회수한다.

4.3 空氣에서 酸素의 分離

空氣中에서 酸素를 分離하는 方法은 25 μ 두께

의 에틸셀룰로오스平膜을 利用하여 1段階透過에서 32.6%의 酸素를 함유한 空氣를 5段階透過에서 91.1% 酸素를 함유한 空氣를 얻을 수 있다³¹. 供給가스는 8氣壓 溫度 30°C 膜面積 1×10^6 m²에서 1氣壓의 透過가스를 每時 3,400m³의 速度로 얻어진다. 여기에 소요되는 電力은 1段階에서 0.12KWH/m³ 5段階에서 1.43KWH/m³

Table VIII. Cascade Data

Stage	Two-Stage Cascade		Three-Stage Cascade		
	1	2	1	2	3
Feed : 0.209 O ₂ - 0.791N ₂ (Air)					
Feed Composition (fraction of O ₂)	0.209 (0.210)	0.250 (0.251)	0.209 (0.209)	0.271 (0.271)	0.325 (0.325)
Product Composition (fraction of O ₂)	0.250 (0.254)	0.310 (0.314)	0.271 (0.271)	0.325 (0.336)	0.380 (0.386)
Feed Flow Rate (std cc/sec)	0.665 (0.665)	0.364 (0.355)	2.95 (2.95)	0.489 (0.482)	0.244 (0.241)
Product Flow Rate (std cc/sec)	0.365	0.151	0.348	0.242	0.111
Length (ft)	22.75	7.12	22.75	10.29	7.12
ΔP_m (cm Hg)	75.8	90.4	92.2	100.2	65.5
ΔP_a (cm Hg)	8.24 (8.18)	1.54 (1.36)	47.89 (48.58)	2.19 (2.38)	1.19 (1.05)

이다.

1975年 Thorman³²은 실리콘膜的 中空系 外徑 0.6mm, 內徑 0.245mm이며 3段階透過裝置를 이용하여 酸素含有量 38%인 空氣를 얻었다. 그 結果는 Table VIII와 같다.

4.4 原子爐의 Cover-gas에서 Krypton Xenon Argon의分離

放射性 xenon krypton을 다른 稀釋가스에서 分離하는 문제는 原子力工業에서 대단히 중요한 문제이다. 1971年 Rainey Blumkin은 Fig. 16과 같은 시스템을 이용하여 1,000MW(c) 나트륨冷却高速原子爐의 cover-gas인 argon에서 放射性

xenon, krypton의 分離를 실시하였다³³. 供給가스의 組成은 krypton 0.004%, xenon 0.136% 나머지는 argon이다. 이는 두께 50 μ 의 실리콘膜을 이용하여 透過面積 4,000m² 壓力 10.5氣壓으로 20段階의 透過裝置를 이용하여 krypton 2%, xenon 68%, argon 30%의 가스를 얻었다.

5. 氣體分離을 위한 合成高分子膜의 改質

膜을 통한 氣體透過量은 式 8을 이용하여 계산하기 때문에 透過量을 크게하기 위해서는 透過係數를 크게 하거나 또는

1. 分壓差를 크게한다.
2. 透過時間을 길게한다.
3. 高溫을 이용한다.
4. 膜의 面積을 넓게한다.
5. 膜의 두께를 얇게한다.

이중 1, 2, 3은 透過條件에 관계되는 것이며 4, 5는 中空纖維에서 볼 수 있는 製膜條件에 관계되는 것이다. p 는 高分子膜의 固有性質이지만 이것을 어떤 氣體에 대하여 크게하거나 또는 적게하는 것등이 膜의 改質方法이 된다. 한예로서 放射線이나 紫外線을 이용한 改質方法은 高分子鎖間에 가교를 형성시켜 膜의 擴散係數를 적게하면 透過係數도 자연적으로 감소하게 된다. 또 어떤 氣體에 相互作用이 큰 物質(溶解되는 物質)을 膜에 가하는 것은 擴散係數를 증가시키게 되므로 物質의 透過量도 증가하게 된다.

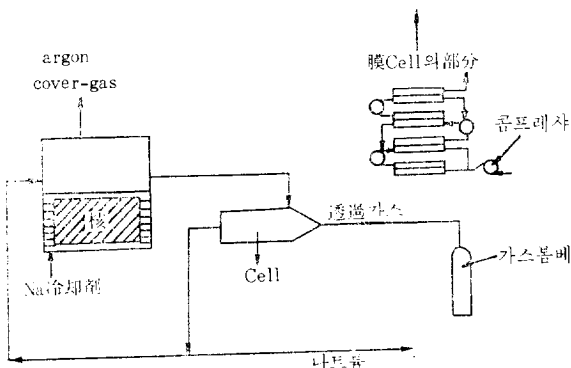


Figure 16. 1000 MW(e) 나트륨 冷却高速 原子爐의 cover-gas에서의 krypton, xenon의 分離.

Table K. γ 線照射 Teflon FEP膜의 改質과 氣體透過性(30°C)¹²

照射 및 後 處 理			$P_{N_2} \times 10^{10}$	P_{N_2}/P_{CH_4}	分離係數 α	mol 比 CH_4/N_2
Mrad	雰 圈 氣	後處理溫度 (°C)				
0	A	35	3.00	2.10	2.12	1.0
6	A	35	2.81	2.08	2.10	1.0
10	A	35	2.80	2.07	2.05	1.0
6	A	140	2.77	2.09	2.08	1.0
10	A	140	2.78	—	2.07	1.0
24	V	35	2.62	2.23	2.25	1.1
36	V	35	2.52	2.18	2.21	1.1
10	V	140	2.42	2.31	2.28	1.1
24	V	140	2.24	2.32	2.33	1.1
36	V	140	2.10	2.34	2.36	1.3
10	V	180	2.39	2.34	2.37	1.3
24	V	180	2.15	2.38	2.41	1.3
36	V	180	2.02	2.38	2.38	1.3

A: 空氣中; V: 眞空中

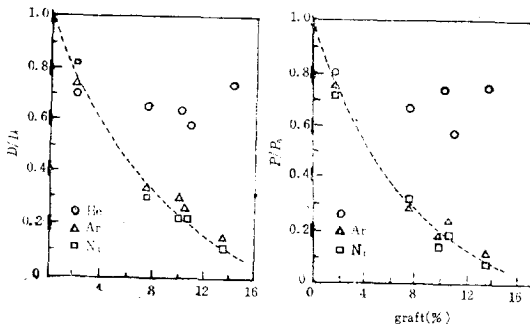


Figure 17. Polyisoprene-methyl methacrylate graft copolymer의 8% graft對 P/D_0 (a), P/P_0 (b), 25°C.

5.1 擴散係數變化에 의한 改質

Hung³⁴는 耐藥品性이 우수한 테프론膜에 γ 線을 照射하여 窒素-메탄混合氣體의 分離를 검토하였다. 그 結果를 Table K에 나타내었다.

膜의 두께는 각각 13 μ , 130 μ 이며 γ 線照射에 의해 膜分子內의 架橋가 일어나 窒素의 透過係數(P_{N_2})는 감소되며 메탄의 透過係數(P_{CH_4})는 이보다 더 감소되기 때문에 氣體透過係數比는 약간 증가하는 경향을 알 수 있다.

또 Roger³⁵는 polyisoprene膜을 헥산에 膨潤시키고 methylmethacrylate를 Co^{60} 의 γ 線을 이용하여 그라프트시킨 poly(isoprene-methyl methacrylate)膜을 이용하여 헬륨의 選擇透過性을 검토하였다. 이 膜은 헬륨의 분리를 위하여 개발된 것은 아니지만 擴散係數 D 의 變化가 헬륨의 透過에 相對的인 選擇性이 향상된 것이 있다. 이 改質에 의해 그라프트는 擴散係數에 영향을 미쳤다는 것이 Fig. 17의 a, b에서 명확하게 나타나고 있다. 그라프트를 8wt%에서 25°C의 氣體透過는 $P_{He} 2.3 \times 10^{-9}$, $P_{Ar} 0.8 \times 10^{-9}$, $P_{N_2} 0.3 \times 10^{-9}$ 이다. P_0 는 處理前의 透過係數이기 때문에 分離性은 向上되었지만 氣體透過係數는 약간 감소하였음을 알 수 있다.

5.2 溶解度係數의 變化에 의한 改質

D. R. Seibel³⁶에 의해서 개발된 sulfolane plasticized vinylidene fluoride膜은 polyvinylidene fluoride(商品名 Kynar)樹脂를 cast液의 溶媒인 DMF에 용해시킨 후 tetramethylene sulfone을 적정량 가하고 100°C로 加熱된 것을 cast 하고 溶媒를 蒸發시키고 약 25 μ 두께로 만든 것이다. 이 tetramethylene sulfone은 20°C 1氣壓에서

1g당 약 0.65g의 亞黃酸가스를 녹이는 성질이 있다. 따라서 이것을 함유하고 있는 膜은 이것에 의해 可塑化效果(擴散係數가 증가)와 함께 亞黃酸가스에 대한 溶解度係數가 증가하여 透過係數 및 選擇透過性이 증가하게 된다. Fig. 18은 6% 亞黃酸가스를 함유한 窒素를 分離할 경우 分離係數, 透過係數에 대한 tetramethylene sulfone의 添加량을 나타낸 것이며 Fig. 19에는 8.2%의 tetramethylene sulfone을 함유한 膜(이때 分離係數는 약 40배 증가한다)의 分離係數, 透過係數에 대한 溫度의 영향을 나타낸 것이다. 이와같은 可塑化高分子膜의 경우에는 氣體의 透過速度가 감소되더라도 低溫에서 사용하는 것이 可塑劑의 消失을 방지할 수 있으며 膜도 장기간 사용할 수 있다.

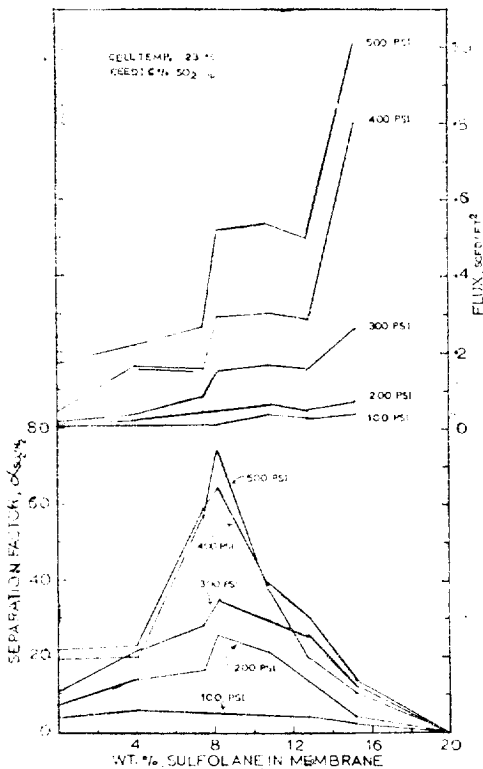


Figure 18. Preliminary data on $\text{SO}_2\text{-N}_2$ separation through a sulfolane membrane. Effect of membrane composition on separation and flux.

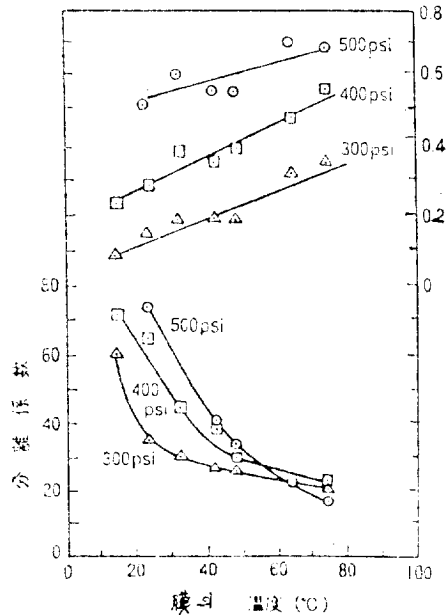


Figure 19. Sulfolane containing (6.2%) poly vinylidene fluoride membrane의 分離性($\text{SO}_2\%$).

이 상에서 설명한 合成高分子膜을 통한 氣體透過는 均質膜을 이용한 것이기 때문에 이외의 多孔性膜이나 非對稱膜에 대한 것은 생략되어 있다. 이 均質膜은 固體狀態의 膜이기 때문에 透過係數 및 分離係數를 크게 하는 데는 그 한계가 있어 최근에는 새로운 형태의 膜이 개발되고 있다. 즉 polyethylene glycol 液體를 多孔質의 支持體에 組合시킨 液膜으로 亞黃酸가스와 같은 極性氣體의 分離에 응용되고 있다. 이와 같은 것 이외에도 여러 형태의 膜과 高分子物質에 functional group를 결합시켜 分離特性을 개량한다든지 또는 膜의 module을 變化시키든지하여 透過係數 및 選擇性을 가진 膜의 開發研究가 활발하게 進行되고 있는 실정이다.

오늘날과 같은 자원의 고갈상태나 공해문제를 해결하기 위해서는 이와같은 膜을 이용한 기술을 工業化에 應用하는 것이 가장 타당하다고 생각되어 앞으로 많은 研究가 실시될 것으로 본다.

引用文獻

1. J. V. Mitchell, *J. Roy. Inst.*, **2**, 101, 307 (1831).
2. Graham, *Phil. Mag.*, **32**, 401(1866).
3. S. Weller and W. A. Steiner, *J. Appl. Phys.*, **21**, 279. (1950).
4. D. W. Brubaker and K. Kammermeyer, *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 733(1954).
5. S. A. Stern, et al, *Ind. Eng. Chem.*, **57**, 49 (1965, Feb.).
6. Du pont Catalog, "Permasep" Permeators for Hydrogen Separations.
7. H. Daynes, *Proc. Roy. Soc. Ser., A*, **97**, 186 (1920).
8. V. Stannett and J. L. Williams, *J. Polymer Sci.*, part C. No, 10, 45 (1965).
9. V. Stannett and M. Szwarc. *J. Polymer Sci.*, **36**, 89 (1955).
10. A. S. Michaels, and H. J. Birler, *ibid*, **50**, 393 (1961).
11. P. Y. Hsieh, *J. Appl. Polymen. Sci.*, **7**, 1743 (1963).
12. P. Meares, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3415 (1954).
13. B. P. Tikhomirov and H. B. Hopfenberg et al, *Makromol. Chem.*, **118**, 177 (1968).
14. C. A. Kumins, *J. polymer Sci.*, **55**, 683, (1961).
15. 13과 동일.
16. T. NaKagawa and H. B. Hopfenberg, *J. Appl. Polymer Sci.*, **15**, 231 (1971).
17. A. S. Michaels et al, *J. Appl. phys.*, **34**, 1 (1963).
18. W. H. Burgess et al, *J. Macromol, Sci., phys*, **5**, 23 (1971).
19. 仲川 勤, 箕浦憲彦, 第 5 回 包裝研究發表會, 東京 (1972, 11).
20. C. E. Rogers, *J. polymer Sci.*, part. C, **10**, 93 (1965).
21. A. S. Michaels and H. J. Bixler, *J. polymer Sci.*, **50**, 413 (1961).
22. H. Alter, *J. polymer Sci.*, **57**, 925 (1962).
23. R. W. Roberts and K. Kammermeyer, *J. Appl. Polymer Sci.*, **7**, 2175 (1963).
24. A. W. Myers et al, *J. Appl. polyme, Sci.*, **4**, 159 (1960).
25. 仲川 勤, 未發表.
26. L. M. Litz and G. E. Smith, *Union Carbide Res. Inst. Rept.*, UCRI-701 (1972).
27. *Chem. Eng.*, **79**, 24, 10 (1972).
28. 山本澈誠, 戸井祥夫, 化學工場, **18**. 3, 53 (1974).
29. J. E. Jolly, *U. S. Patent*, 3, 172, 741(1965).
30. Du pont Co's permasep Technical Bulletins 105 and 110 (1972).
31. Lacey, Loeb Edited, "Industrial Processing with Membranes" S. A. Stern, Chapter XIII Gas Permeation Processes.
32. J. M. Thormam et al, *Chem, Eng. Sci.*, **30**, 751 (1975).
33. R. H. Rainey, W. L. Carter and S. Blumkin, "Evaluation of the Use of Permselective Membranes in the Nuclear Industry for Removing Radioactive Xenon and Krypton from Various off-Gas Streams," Report ORNL-4522, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tenn, April (1971).
34. C. E. Rogere and S. Yamada et al, "Permselective Membranes" Marcel Dekken, New York, 189 (1971).
35. C. E. Roger et al, Permeability of Plastic Films and Coatings to Gases, Vapors, and Liquids", Plenum, 155 (1974).
36. P. R Seibel and F. P. McCandless, *Ind. Eng, Chem, Process Des. Develop*, **13**, 76 (1972).