

Isopropanol로 치환건조된 비대칭 Cellulose Acetate 막의 아세톤 증발시간 변화에 따른 기체투과특성

김 병 식 · 남 석 태 · 최 성 부

동국대학교 화학공학과
(1989년 2월 9일 접수)

Gas Permeation Characteristics of Dried Asymmetric Cellulose Acetate Membranes by i-PrOH Exchange Treatment with the Variation of Acetone Evaporation Time

Byoung-Sik Kim, Suk-Tae Nam, Sung-Boo Choi

Dept. of Chem. Eng., Dongguk Univ., Pil-Dong, Joong-Gu, Seoul 100-715, Korea
(Received February 9, 1989)

요 약 : 본 연구에서는 용매증발시간을 변화시켜 제조한 i-PrOH 치환건조된 cellulose acetate 막에서 용매증발시간에 따른 막의 구조변화 및 기체(He, N₂, O₂)의 투과성능을 평가하였다. i-PrOH 치환 건조된 cellulose acetate 막구조는 비대칭구조를 나타내었으며 용매증발시간 2분을 전후하여 skin층의 두께는 증가하다가 감소하였다. 기체투과속도는 skin층의 두께변화에 따라 크게 의존하였고, 투과계수의 크기는 He>N₂>O₂ 순으로 나타났다. 한편 기체투과 기구는 Knudsen flow와 viscous flow의 혼합형태를 나타내었으며, 증발시간이 커질수록 Knudsen flow의 영향이 증가하였다. 증발시간 9분일때 α_{He,N_2} 는 1.9이었다.

Abstract: The structural changes of cellulose acetate membranes with the variation of acetone evaporation time and the gas permeation characteristics of He, N₂ and O₂ for those membranes were examined. The dried cellulose acetate membrane by isopropanol exchange treatment represented asymmetric structure which consists of a skin layer and a support layer. By changing the solvent evaporation time, the thickness of the membrane skin layer increased for the first 2 minutes, and then decreased gradually. The gas permeation rate depended on the thickness of skin layer and it was in the order of He>N₂>O₂. The permeation mechanism appears to be the combination of Knudsen flow and viscous flow. The effect of Knudsen flow was increased with acetone evaporation time. At 9 minutes of evaporation time, α_{He,N_2} was about 1.90.

서 론

혼합기체분리를 위한 비대칭형 cellulose acetate (CA) 막은 제막조건에 따라 그 표면구조가 비다공성 또는 미세다공성인 막으로 제조될 수 있다. 표면층이 비다공성으로 이루어진 CA막에서 기체 투과기구는 solution-diffusion model이 적용되므로 고분자막에 대한 기체분자의 solubility와 막 내에서의 투과기체분자의 diffusivity가 중요한 변수이다. 한편 미세다공성 CA막에서는 Knudsen model이 적용되어 기체분자량 차이에 의하여 분리되며 동위원소, 희소기체 및 고분자막과의 용해도 효과가 적은 기체 혼합물을 분리할 수 있다.^{1~3}

종래에 역삼투막으로 사용되어 왔던 비대칭다공성 CA막을 건조방법을 달리 하여 기체분리막으로 이용한 것은 Agrawal 과 Sourirajan⁴이 시초였다. 그들은 동결건조법에 의하여 제막하였는데 이 경우 CA막은 부스러지기 쉽다는 문제점을 지적하였으며, Kenneth와 Burris⁵는 동결건조법에서 야기되는 이러한 결점을 보완하기 위하여 계면활성제 수용액을 사용하여 유연성을 가진 역삼투 CA막을 제조한 바 있다. 그후 기체분리막으로서, Rowley등⁶은 methanol과 같은 가용성용제로 처리한후 hexane과 같은 비극성용제로 재처리하여 건조막을 제조하였고, Manos⁷는 수용성용제와 비수용성용제의 혼합용제를 사용하여 제막하였다. 또한 Ohya⁸는 alcohol류로 치환건조하여 막을 제조하였다. 이와같이 gel매체를 달리하여 제막된 CA막은 그 형상이 크게 달라지며, 또한 CA막의 구조는 casting 온도, 용매증발시간, 습도 등에도 크게 의존한다.^{9,10}

본 실험에서는 박막화가 용이하고 용매의 종류, 용매의 증발시간, 건조방법에 따라 기공의 크기 및 skin층의 두께가 조절될수 있는 CA를 막재질로 선택하여 용매증발시간을 15~540초까지 변화시켜 isopropanol(i-PrOH)로 치환건조시켜 제막하였고, 용매증발시간에 따른 막구조변화와 He,

O₂, N₂의 투과특성을 검토하였다.

이론적 배경

기체투과기구

기체분리막에 있어서 기체의 투과기구는 기체의 투과경로인 기공의 크기에 의하여 달라진다. 다공성막에서는 기체의 평균자유행로와 기공직경과의 비, $\lambda/2r$ 가 1보다 클때에는 기체의 분자량 제곱근에 반비례 하고, $\lambda/2r < 1$ 일때는 점성에 반비례한다. 한편 비다공성막에서는 기공이라기 보다는 고분자 matrix의 분자간거리 또는 자유부피를 통하여 기체가 전달된다. 아래에 다공성막 및 비다공성막에 있어서 flux와 기체투과계수와와의 관계를 살펴보면 다음과 같다.^{4,11,12}

Porous Media

Poiseuille Flow:

$$J = \frac{B_0}{\eta} \bar{P} \left(\frac{P_h - P_l}{L} \right) \quad (1)$$

$$P_{PF} = \frac{B_0}{\eta} \bar{P} = \frac{r^4 \epsilon (P_h + P_l)}{8RT\eta} \quad (2)$$

Knudsen Flow:

$$J = k_0 \frac{P_h - P_l}{L} \quad (3)$$

$$k_0 = \frac{8r^3}{3(2\pi RTM)^{1/2}} \quad (4)$$

Nonporous Media

Solution - Diffusion Model:

$$J = P_{SD} \frac{P_h - P_l}{L} \quad (5)$$

$$P_{SD} = DS \quad (6)$$

비대칭구조를 갖는 CA막은 비다공성 또는 미세다공성인 표면층과 다공성인 지지층으로 구성되어 있어서, 기체분리성능은 표면층에 의하여 지배된다. 표면층이 비다공성인 경우는 solution-

diffusion model 단독에 의한 분리기구가 적용된다. 그러나 표면층이 기체투과 방향에 대하여 비다공성과 미세다공성의 혼합형태로 공존하고 있는 경우 또는 기공크기분포가 균일하지 않은 미세다공성막의 경우에 있어서는 상기 기체투과기구의 병렬조합형에 의한 분리특성이 적용된다. Haraya³등 및 Kakuta²등은 투과속도를 Knudsen flow와 solution-diffusion model의 혼합형태로서 식(7)과 같이 나타내었으며, Kakuta¹³등과 Tanioka^{14, 15}등은 Knudsen flow와 Poiseuille flow의 혼합형태인 식(8)과 같이 이루어진다고 제시하였다.

$$J = (k_0 + DS) \frac{\Delta P}{L} \quad (7)$$

$$J = \left(k_0 + \frac{B_0}{\eta} \bar{P} \right) \frac{\Delta P}{L} = K \frac{\Delta P}{L} \quad (8)$$

Pore Size

비대칭 고분자막의 표면층이 미세다공으로 구성되어 있을때, 미세기공의 크기는 아래식으로 나타내고 있다.^{12~15}

$$r = \frac{16}{3} \left(\frac{B_0}{K_0} \right) \left(\frac{2RT}{\pi M} \right)^{1/2} \quad (9)$$

$$B_0 = \frac{\epsilon r^2}{k q^2} \quad (10)$$

$$k_0 = \frac{4\delta \epsilon}{3k_1 q^2} r \bar{v} \quad (11)$$

$$\bar{v} = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \quad (12)$$

여기서 B_0 는 viscous flow에 관계하는 geometric factor이고, k_0 는 Knudsen permeability이며, $\bar{v}$ 는 기체분자의 평균속도이다. 식(10)과 (11)에서 ϵ 는 porosity, q 는 tortuosity, r 은 기공크기이며, 상수 k 와 δ/k_1 는 모든 고분자에서 각각 2.5와 0.8을 갖는 고유값이다.

실 험

비대칭 CA막의 제조

본 실험에서 막재료는 아세틸화도가 40%인 cellulose acetate(Sigma Co.)를 사용하였으며, 용매로서 acetone과 formamide(Junsei Co.)를 사용하였다. 제막과정을 Fig. 1에 대략적으로 나타내었는바 각 과정의 조건과 방법은 다음과 같다.

1) 25wt% CA+45wt% acetone+30wt% formamide를 혼합하여 충분히 교반한 후 기포를 제거한다.

2) 상온하에서 유리판위에 casting한 후 증발시간(15초-540초 범위)을 변화시키면서 용매를 증발시킨다.

3) Casting된막을 5°C 물속에서 1시간동안 gelation시킨다.

4) Gelation시킨 막을 85°C 물속에서 10분간 열처리시킨다.

5) 막을 유리판으로부터 분리하여 수축을 방지하기 위하여 4각 frame으로 고정시키고, 순수 isop-

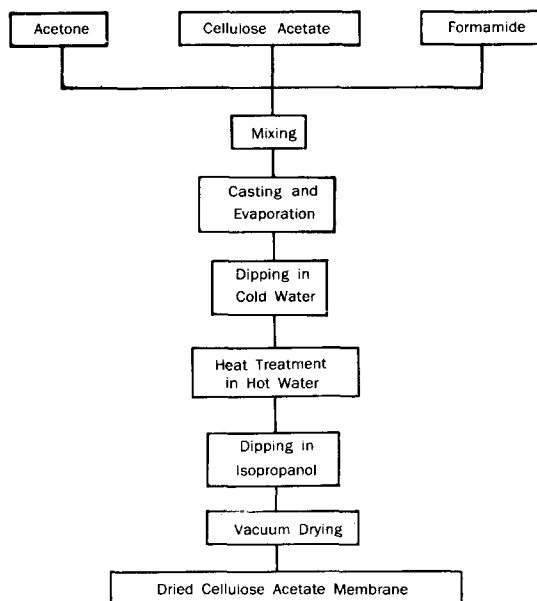


Fig. 1. Flow chart of membrane preparation process.

ropanol 속에 36시간 침적시켜 막속의 수분과 완전히 치환시킨다.

6) 상온에서 점차적으로 감압시키면서 24시간 건조하여 비대칭 CA막을 얻는다.

용매증발시간을 달리하여 제작한 8종의 비대칭 CA막의 구조는 액체 질소속에서 파단하여 금을 coating 한 후 그 단면을 scanning electron microscope로 촬영하였다.

기체투과실험

Table 1에 투과기체인 He, N₂, O₂의 물성을 나타냈으며, 본 실험에 사용한 기체투과장치 및 투과 cell을 Fig 2와 3에 각각 나타내었다.

Table 1. Physical Properties of Permeation Gases

	He	N ₂	O ₂
Diameter(Å)	2.18	3.70	3.50
Bond Length(Å)	—	1.10	1.21
T _b (K)	4.216	77.00	90.00
T _m (K)	3.5	63.15	54.50
T _c (K)	5.26	126.20	154.40
P _c (atm)	2.26	33.50	49.70
M.W.(g/mol)	4.00	28.02	32.00
Density(g/cm ³ ×10 ³)	0.1875	1.257	1.429
Viscosity(cp)	0.0188	0.0178	0.0220
Mean Free Path(Å)	1936	954	1019

298K, 1atm

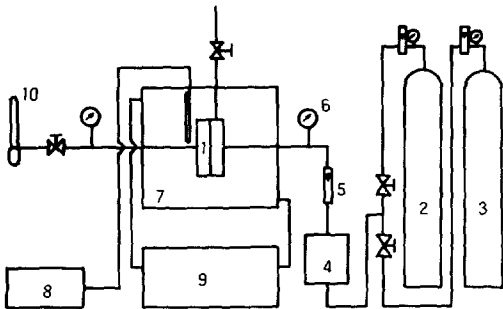


Fig. 2. Schematic diagram of gas permeation apparatus;

- 1 Permeation cell, 2 Oxygen bomb,
- 3 Nitrogen bomb, 4 Gas holder,
- 5 Flow meter, 6 Pressure gauge,
- 7 Water bath, 8 Thermometer,
- 9 Circulator, 10 Soap flow meter.

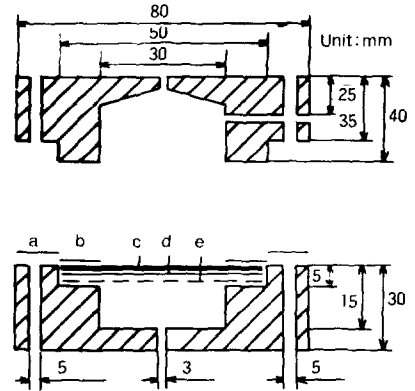


Fig. 3. Schematic diagram of permeation cell : a)gasket, b)O-ring, c)membrane, d)filter paper, e)porous S. S. plate.

투과장치는 투과 cell을 경계로 고압부와 투과된 기체를 측정하는 저압부로 구성되어 있다. 투과 cell은 SUS 316으로 제작되었으며 유효투과면적은 7.07cm²이었다. 모든 연결부는 1/8" 구리관을 사용하였다. 조작은 먼저 막을 투과 cell에 내장하고 온도조절장치와 순환 pump가 부착된 항온조를 사용하여 25℃로 유지시킨 후 일정압력의 기체를 공급하였다. 조압압력은 1에서 7kg/cm²까지 변화시켰으며, 각 압력에서 정상상태를 유지시키기 위하여 2시간동안 기체를 투과시킨 후 기체투과량을 soap flow meter로 측정하였다.

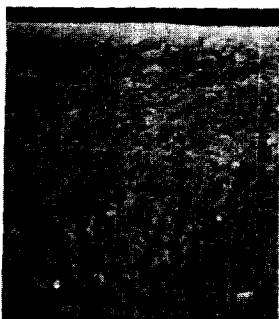
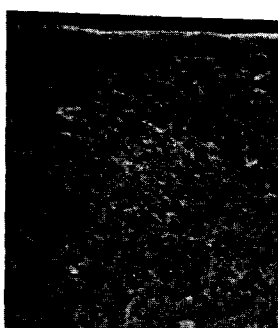
결과 및 고찰

비대칭 CA막의 구조

본 제막과정에 있어서 열처리한 후 CA막 내부에 존재하는 수분을 i-PrOH로 치환시켜서 건조하는 과정에서 증발시간이 길수록 이들막은 심한 수축현상이 일어났다. 따라서 열처리한 상태의 막의 형상을 그대로 유지시키기 위하여 막의 가장자리를 4각 frame으로 고정하여서 수축효과를 최소한으로 줄였다.

Fig. 4에 용매증발시간을 달리하여 제조한 CA

i-PrOH 치환건조된 비대칭 C.A막의 용매 증발시간 변화에 따른 기체투과특성

SEM Photograph		
Evaporation Time(sec)	30	120
SEM Photograph		
Evaporation Time (sec)	420	540

× 500

Fig. 4. SEM photographs of CA membrane.

막의 단면에 대한 SEM 사진을 나타내었다. 용매증발법으로 제조된 CA막은 모두 skin층과 support층으로 구성된 비대칭구조를 이루고 있다. 일반적으로 역삼투 및 한외여과 CA막에서는 용매증발시간이 길어짐에 따라서 skin층의 두께가 증가하는 경향을 나타내지만,^{16,17} 본 실험에서 i-PrOH로 치환건조시킨 CA막은 용매증발시간이 증가함에 따라 막의 skin층의 두께가 증가하다가 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이것은 수축에 역행하는 장력을 받기때문에 막두께가 감소되는 것으로 추측되며 또한 증발시간에 따라 support층이 점차 조밀해져 가고 있는데, 이것은 수축방지에 의한 장력효과와 casting한후 용매증발시간이 증가함에 따라 막속의 전체적인 용매량이 감소하여

상대적으로 막속의 고분자의 농도가 증가함으로써 고분자간의 응집거리가 가까워지는 현상으로 사료된다.

기체투과특성

비대칭구조를 갖는 CA막의 기체투과거동은 He, N₂, O₂에 대하여 부피변화법으로 평가하였다.

Fig. 5는 용매의 증발시간이 3분인 막에 있어서 압력의 변화에 대한 기체투과속도의 관계를 도식한 것으로 투과속도는 각 기체에 대하여 $10^{-5} \text{ cm}^3 / \text{cm}^2 \text{ sec atm}$ 범위를 나타내며, 투과속도의 크기는 He > N₂ > O₂순으로 나타났다. 표면층이 비다공성인 CA막과 대칭형의 비다공성 CA막에서 투과속도는 solution-diffusion model¹⁸에 의하여 O₂가 N₂보다 높은 것으로 알려져 있지만, Fig.

5에서 비대칭 CA막의 투과속도는 분자량이 작을수록 커지므로 투과기구는 Knudsen flow model로 추정된다. 또한 기체투과속도가 약간의 압력의존성을 나타내고 있으므로 viscous flow의 영향도 관측되고 있다. Fig. 6에 용매증발시간이 각각 5분, 7분, 9분인 CA막에 대한 N₂의 투과속도와 평균압력 $\bar{P}$ 의 관계를 나타내었다. 용매증발시간이 5분에서 9분까지 증가함에 따라 투과속도의 압력의존성이 점차 둔화되고 있으므로 viscous flow 영향이 감소하고 Knudsen flow 영향이 증가함을 나타내고 있다. 따라서 i-PrOH치환 건조된 CA막은 그 표면층이 각 증발시간 있어서 불균일한 크기의 미세기공으로 분포되어 있음을 알 수 있다.

한편 Fig. 7에 N₂의 공급압력이 3 atm 일때 용매증발시간에 따른 투과속도의 변화를 나타냈다. 용매증발시간에 따른 기체투과거동이 약 2분을 전후로 상이한 거동을 나타내고 있다. 즉 증발시간이 2분에 이르기까지는 투과속도가 감소하고, 반면에 그 이후에서는 투과속도가 증가하고 있다. He와 O₂도 본 투과실험에서 이러한 투과

거동을 나타내었다. 이는 Fig. 4의 막구조에서와 같이 증발시간에 따른 표면층의 두께변화와 미세

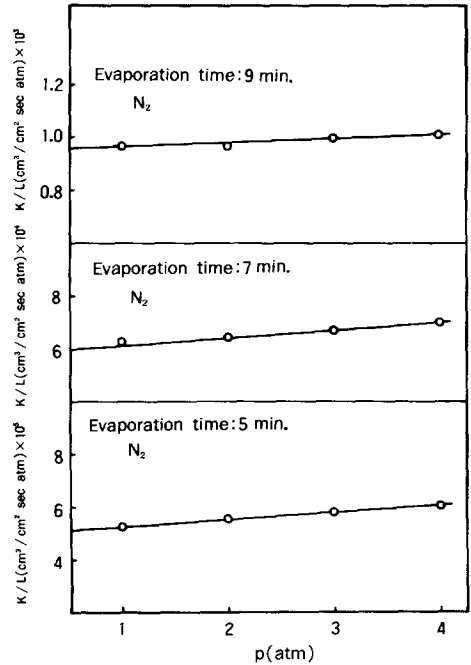


Fig. 6. Permeation rate of N₂ vs mean pressure.

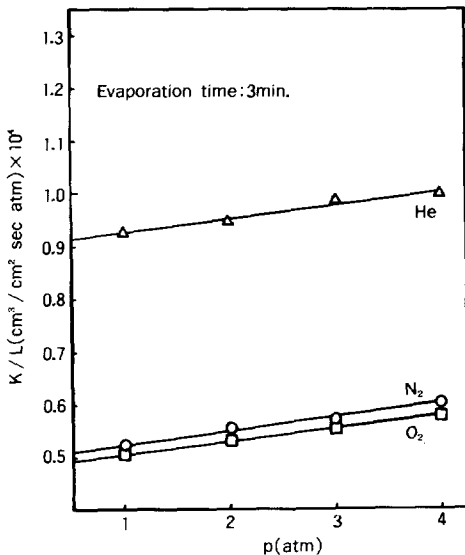


Fig. 5. Permeation rate of He, N₂ and O₂ vs mean pressure.

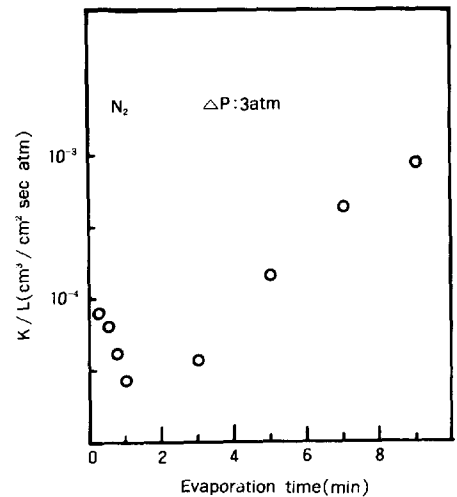


Fig. 7. Acetone evaporation time effect on N₂ gas permeation rate.

Table 2. Values of Characterized Factors of Cellulose Acetate Membranes

Evap. Time (sec)	Permeation Rate of N ₂ (cm ³ (STP)cm/cm ² sec atm)	K ₀ ×10 ⁵	$\frac{B_0}{\eta} \times 10^5$	Effective Porosity (ϵ/q^2)×10 ²	k ₀ η/B ₀
15	8.65×10 ⁻⁵	7.95	0.495	0.227	16.06
30	8.35×10 ⁻⁵	7.65	0.463	0.225	16.52
45	6.12×10 ⁻⁵	5.53	0.318	0.171	17.38
60	2.71×10 ⁻⁵	2.40	0.125	0.082	17.92
180	5.51×10 ⁻⁵	5.10	0.230	0.201	22.00
300	1.64×10 ⁻⁴	12.50	0.460	0.602	27.17
420	6.42×10 ⁻⁴	61.50	2.10	3.190	29.28
540	9.69×10 ⁻⁴	97.00	3.00	5.630	32.30

기공분포의 변화에 기인된 기체투과속도의 변화로 보인다. Table 2는 용매증발시간이 서로 다른 8종류의 막에 있어서 N₂의 투과속도, Knudsen flow factor(k₀), viscous flow factor(B₀), 표면층의 effective porosity(ϵ/q^2) 그리고 k₀η/B₀의 값을 식(8), (10), (11)로부터 산출한 결과를 각각 정리하였다. 여기서 증발시간에 따른 k₀, B₀, ϵ/q^2 값의 변화는 Fig. 7의 투과속도의 변화와 같은 경향을 나타낸다. 즉 증발시간 1분에 이르

기까지 effective porosity가 감소하였으며, 2분 이후에는 effective porosity가 증가하였다. 한편 k₀η/B₀ 값은 증발시간에 따라 변곡이 없이 증가하므로 Knudsen flow 영향이 증가함을 나타내며, 기공의 크기가 점차 감소함을 나타낸다. Table 2에 나타난 각 계수를 식(9)에 적용하여 산출한 표면층의 평균기공크기는 약 30~60Å이었다.

Fig. 8과 9는 용매증발시간이 9분인 막에 대한

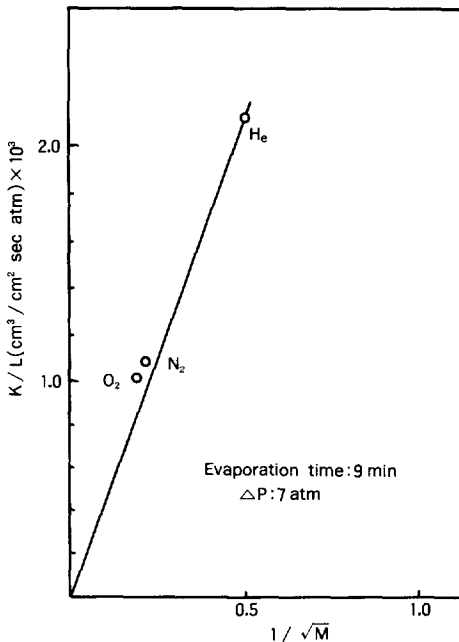


Fig. 8. Permeation rate of He, N₂ and O₂ vs inverse root square molecular weight of these gases.

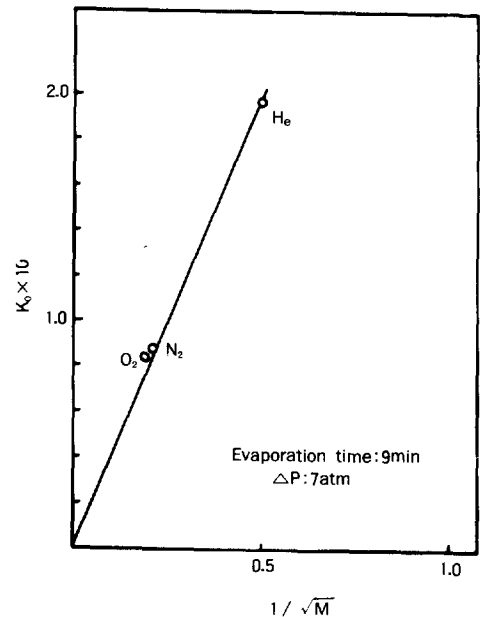


Fig. 9. Knudsen permeability of He, N₂ and O₂ vs inverse root square molecular weight of these gases.

여 기체의 공급압력이 7atm 일때의 N_2 의 투과 속도와 $M^{-1/2}$ 그리고 k_0 와 $M^{-1/2}$ 의 상관관계를 각각 나타냈다. 이들 상관관계는 원점을 통과하는 직선적인 비례관계를 보이므로 기체의 투과 기구는 Knudsen flow가 지배적임을 알 수 있다. Fig. 10은 같은 조건의 막에서 B_0/η 와 $1/\eta$ 의

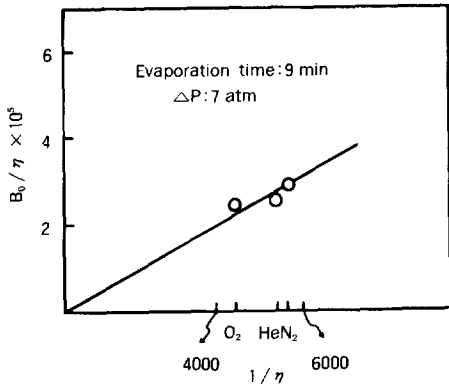


Fig. 10. B_0/η of He, N_2 and O_2 vs inverse viscosity of these gases.

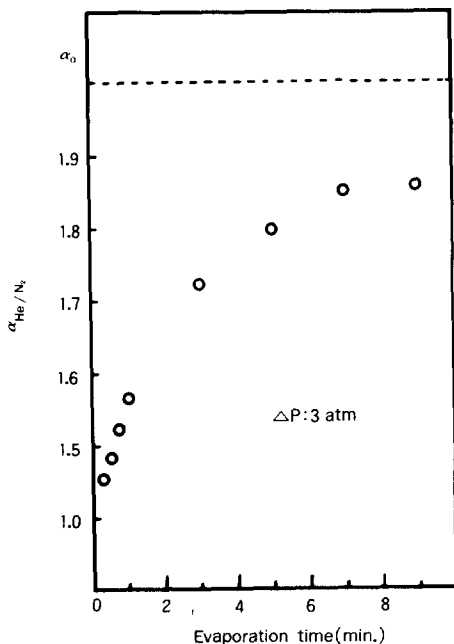


Fig. 11. Effect of acetone evaporation time on α_{He/N_2} .

관계를 나타낸 것이다. 이들 상관관계도 직선적인 비례관계를 나타내고 있으므로, 본 실험에서 증발시간을 가장 길게하여 제작한 막일지라도 viscous flow의 존재를 무시할 수 없음을 알 수 있다.

Fig. 11은 증발시간에 따른 N_2 에 대한 He의 분리도를 나타내었다. 여기서 점선은 두 기체의 분자량 제곱근비, $\sqrt{28/4}=2.64$,를 표시한 것으로 기체투과기구가 완전한 Knudsen flow라면 용매증발시간에 관계없이 이상분리도인 이 값을 나타낼 것이다. 본 i-PrOH 치환건조된 CA막에서는 증발시간이 증가함에 따라 분리도는 증가하고 있다. 이것은 Table 2의 $k_0\eta/B_0$ 값이 증가하는 경향과 일치하며, 증발시간이 9분 일때 N_2 에 대한 He의 분리도는 약 1.90을 나타내었다.

결 론

본 실험에서 i-PrOH 치환건조된 cellulose acetate 막에 있어서 용매증발시간에 따른 막구조 및 기체투과특성을 평가한 결과, CA막은 비대칭구조를 나타내었고, 표면층은 미세기공이 생성되어 기체투과기구는 Knudsen flow와 viscous flow의 혼합특성을 나타내었다. 또한 용매증발시간을 증가시킨 막일수록 Knudsen flow의 영향이 커짐을 알 수 있는데, 이는 용매증발시간에 따라 기공의 크기와 분포가 변함을 나타낸다. 한편 He, N_2 , O_2 의 투과속도는 $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \text{ sec atm}$ 범위이었으며, 용매증발시간 9분일때 α_{He,N_2} 는 약 1.90이었다.

약 어

B:geometric factor

D:diffusivity [cm^2/sec]

k:permeability of Knudsen [$\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/\text{cm}^2 \text{ sec atm}$]

K:combined permeability [$\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/\text{cm}^2 \text{ sec atm}$]

r: mean pore radius [cm]
 J: permeation flux [$\text{cm}^3(\text{STP}) / \text{cm}^2 \text{ sec}$]
 L: membrane thickness [cm]
 M: gas molecular weight [g / mole]
 $\bar{P}$: mean pressure [atm]
 Δp : pressure difference [atm]
 P: gas permeability [$\text{cm}^3(\text{STP}) \text{ cm} / \text{cm}^2 \text{ sec atm}$]
 R: gas constant [erg / deg mol]
 S: solubility [$\text{cm}^3(\text{STP}) / \text{cm}^3 \text{ atm}$]
 T: temperature [K]
 α : separation factor
 λ : mean free path [cm]
 ϵ : porosity
 q: tortuosity
 $\bar{v}$: average molecular velocity [cm / sec]
 ϵ / q^2 : effective porosity

subscript
 h: high pressure side
 l: low pressure side
 PF: Poiseuille flow
 SD: solution-diffusion

참 고 문 헌

1. S. A. Stern, S. K. Sen, and A. K. Rao, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B10**, 507 (1974).
2. A. Kakuta, O. Ozaki, and M. Ohno, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **16**, 3249 (1978).
3. K. Haraya, et al., *J. Chem. Eng. Jpn.*, **19**, 431 (1986).
4. J. P. Agrawal and S. Sourirajan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 1303 (1970).
5. D. Vos Kennenth and F. O. Burris, *I & EC. PRD.*, **8**, 84 (1969).
6. M. E. Rowley, et al., USP. 3592672 (1971).
7. P. Manos, USP. 4080743 (1978).
8. H. Ohya, et al., *Membrane Jpn.*, **11**, 169 (1986).
9. 中恒正幸, "膜學實驗法", p. 239, 善多見書房, 東京, 1984.
10. 松田政治, 神澤千代志, 小林力夫, *Membrane Jpn.*, **12**, 49 (1987).
11. 泰 弘, *ポリマーダイジェスト*, Oct. 2 (1983).
12. H. Yasuda and J. T. Tsai, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 805 (1974).
13. A. Kakuta, et al., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 3229 (1980).
14. 谷關明彦, 等 高分子論文集, **34**, 807 (1977).
15. A. Tanioka and K. Ishikawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 583 (1984).
16. B. Kunst and S. Sourirajan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 723 (1970).
17. 松浦剛著, "合成膜の・基礎", p. 53, 善多見書房, 東京, 1981.
18. K. Haraya, et al., *J. Chem. Eng. Jpn.*, **19**, 464 (1986).