

## 산소흡탈착능을 가지는 산소부화막의 개발

이 성길, 이 용택, 荒木 孝二\*

경희대학교 화학공학과/산학협력기술연구원 재료과학기술연구부,

\*동경대학 생산기술연구소

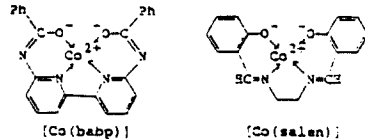
경기도 용인시 기흥읍 서천리 1번지, \*日本國東京都港區六本木7-22-1

### 1. 서론

산소선택성이 좋은 투과막은 산소부화에 의한 연소효율의 향상, 간이 산소발생장치에의 응용등 여러 가지의 용도가 예상된다. 이를 위한 준비단계로 막소재 및 막형상에 대한 검토가 활발하게 진행되고 있다. 그 중에서 높은 산소 선택성을 발현하는 방법이 주목되어지고 있는데 이는 가역적 산소흡탈착능을 갖는 carrier분자를 이용한 촉진운송계 (facilitated transport system)를 구축하는 방법이 있다<sup>1-5)</sup>.

본 연구에서는 [Co(salen)]과 같은 N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>형 평면정방착체(square planar complex)이며, salen의 shift염기부분을 bipyridine cycle, phenoxide부분을 해리한 amide로 골격변환한 구조를 갖고 있는 6,6'-bis(benzoylamino)-2,2'-bipyridine(babpH<sub>2</sub>)의 covalt착체([Co(babp)])를<sup>6,7,8)</sup> 배위결합에 의해

고분자막중에 고정하고, 산소흡탈착능, 산소투과성, 안정성 등을 검토하는 것을 바탕으로 우수한 선택성 산소투과막을 개발하는 것을 목적으로 한다.



### 2. 실험

고분자막소재로서 사용한 4-vinyl pyridine-n-buthyl metacrylate 또는 styrene공중합체는 Japane Chem. Co,로부터 구입하였고 공중합체중의 4-vinylpyridine의 함량은 원소분석으로부터 공중합체의 질소함량을 바탕으로 산출하였다. 적외 및 자외가시선 spectrum은 (株)日本分光 IR-700 및 Ubest-50분광광도계를, ESR spectrum은 (株)日本電子 JES-E F3X형 공명장치를 사용하여 고분자막을 평가하였다. 기체투과계수는 (株)理化精機工業 K-315-N 기체투과장치를 사용하여 막의 양측의 압력차를 바탕으로 기체투과속도를 측정함으로써 산출하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3. 1. [Co(babp)]함유 고분자막의 제작

우선 dichloromethane중에서 monomer 조성이 다른 공중합체와 [Co(babp)]과의 상호작용을 자외가시흡수 spectrum을 통해서 검토하였다. [Co(babp)]는

pyridine에 대해서 1:1의 상호작용만 하지만<sup>9)</sup> 4-vinylpyridine 조성이 50%이상의 공중합체를 [Co(babp)]용액에 가하였을 경우, 착체에 대해서 등몰이상의 pyridine unit를 첨가함에도 불과하고 장파장측의 흡수가 증가하고(Fig.1), 1:1착체와는 다른 흡수로 변화하였다.

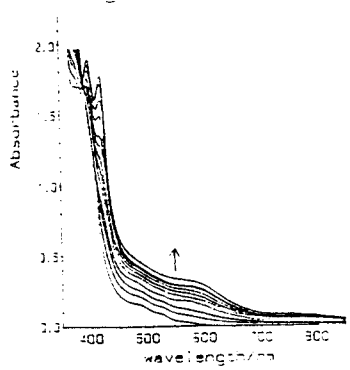


Fig. 1 Effect of Addition of Copolymer (vinylpyridine 50mol%)-n-butyl methacrylate) on the Electron Spectre of [Co(babp)] in CHCl<sub>3</sub> (10<sup>-4</sup> mol dm<sup>-3</sup>) at 20 °C. pyridine: Co(babp) molar ratios were 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0, 1.25, 1.5, 1.75, 2.0, 2.5, 3.0, and 4.0.

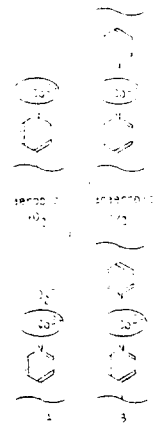


Fig. 2 Coordination of (A) One and (B) Two Pyridine Units to the [Co(babp)]. Though A can form the oxygen-adduct reversibly, B cannot form the adduct.

또한 [Co(babp)]/pyridine 1:1착체를 포함한 용액은 질소분위기하에서 옅은 적색, 대기중에서는 검은 적색을 나타내었는데, 이는 가역적인 산소부가형성에 의한 색변화를 의미하는 것이다. 그러나, 50mol% 이상의 4-vinylpyridine을 포함한 공중합체의 경우에는 색변화를 나타내지 않았다. 이는 고분자화에 따른 착체근접의 pyridine unit의 국소농도가 높아진 결과 2분자의 pyridine이 [Co(babp)]에 배위한 착체가 형성되어져서 산소부가체의 미형성에 기인한다고 볼 수 있다(Fig.2).

하지만, 4-vinylpyridine의 함량이 적은 공중합체의 경우에 위와 같은 색변화를 나타내었으며, 이 공중합체를 이용하여 [Co(babp)]를 함유한 막제조 조건을 검토하였다. 그 결과 소정량의 [Co(babp)] 및 가소제로서 2-6wt%의 di(2-ethylhexyl) phthalate(DOP)를 함유한 n-butyl methacrylate 공중합체를 acetone용액(약 50wt%)을 대기중에서 유리판에 cast하고, 12시간동안 acetone의 포화증기하에서 방치, 감압건조한후, 수중에서 유리판으로부터 막을 분리함으로써 안정한 막을 얻었다.(Table 1) [Co(babp)]를 포함하는 2, 4, 5의 막은 균일한 흑색의 막으로서 공기중이나 수중에서도 충분한 강도 및 안정성을 갖었다.

Table 1. Copoly (4-vinylpyridine-n-butyl methacrylate) Membranes

4-vinylpyridine content in co-polymer(mol%)	DOP content in membrane wt%	[Co(babp)] content in membrane wt%	[Co(babp)]-pyridine molar ratio	thickness mm
14.9	2	0	0	0.27
14.9	2	1.92	0.19	0.27
9.0	4	0	0	0.25
9.0	4	4.22	0.33	0.21
9.0	5	9.77	0.77	0.14

### 3. 2. [Co(babp)]함유막의 기체투과성

산소 흡탈착능을 나타낸 막 4,5 및 [Co(babp)]를 포함하지 않는 막 3의 산소 및 질소의 기체투과성에 대해서 공급측의 압력 및 온도를 변화하면서 검토하였다. 산소 및 질소의 기체투과계수( $P_{O_2}$ ,  $P_{N_2}$ )는 투과측의 압력을 0, 공급측을 임의의 압력으로 고정하고 압력차에 의한 투과가 정상상태에 도달하였을때의 투과측의 압력증가속도로부터 구하였다 (Fig. 3, 4).

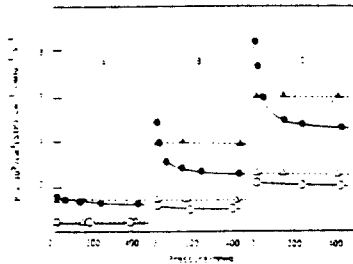


Fig. 3  $P_{O_2}$  (▲, ●) and  $P_{N_2}$  (△, ○) of the Membranes 3 (△, ▲) and 4 (●, ○) at (A) 25, (B) 45, and (C) 65°C.

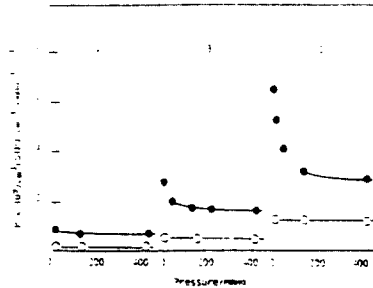


Fig. 4  $P_{O_2}$  (●) and  $P_{N_2}$  (○) of the Membranes 5 at (A) 25, (B) 45, and (C) 65°C.

[Co(babp)]에 흡착되지 않은 산소는 어떠한 온도에서도 공급측의 압력에 의존하지 않고 일정한 투과계수를 나타내었다. 그러나 막 4, 5의 산소투과계수는 공급압이 낮은 영역에서 증대하는 결과를 나타내었고, 압력이 낮을수록 질소

에 대한 산소의 선택투과성이 향상되고 있다(Table 2). 또한 막 4, 5의 산소공급압 의존성은 온도가 높으면 높을수록 현저하게 나타났으며, [Co(babp)]를 포함하지 않는 막 3은 질소, 산소에 대해서도 공급압 의존성을 나타내지 못하였다.

Table 2.  $P_{O_2}/P_{N_2}$  of the Membranes

Membrane	[Co(babp)]-pyridine		
	25°C	45°C	65°C
3	3	3.3	2.3
4	9.33	2.3	4.3
5	0.77	-	5.3

a) Pressure of the up-stream side: 10mmHg

### 4. 결 과

결론적으로 [Co(babp)]를 배위결합에 의해서 고정시킨 안정한 고분자막이 제작되었다는 점과 고분자막에 고정되어진 [Co(babp)]는 가역적으로 superoxide형의 산소부가체를 형성한다는 점 및 산소공급압이 낮은 영역에서 산소선택성의 향상이 일어나며, 이 산소선택성은 온도가 높을수록 증가하였다는 점을 들수있다. 기존의 salene 등의 착체 안정성을 고려하여볼 때 일반적으로 상온 또는 그 이하의 온도에서 조작되어지지만, 본 연구에서 사용한 [Co(babp)]함유막은 65°C에서도 산소선택성을 나타낸다는 점을 고려해볼 때 용해확산형 투과의 기여가 적잖은 고온에서도 조작이 가능하다는 이점을 갖고 있다.

현재 보다 나은 선택성을 나타내는 막을 개발하기 위해서는 고분자중의 [Co(babp)]함량을 높이는 방법과 고분자막중에서의 용해-확산형의 투과가 일어나기 어려운 막소재를 선택하는점 및 착체의 흡탈착속도를 향상시켜야 한다는 점 등을 검토하여야 하는 과제가 있다. 현재는 배위자의 구조변환 및 축성배위자의 종류 등을 변환시키면서 pyridine unit 2분자 배위형의 착체형성의 억제 및 흡

탈착속도의 향상등 착체기능의 향상을 꾀할수 있는 연구를 검토중에 있다.

## 5. Reference

- 1) B. M. Johnson, R. W. Baker, S. L. Matson, K. L. Smith, I. C. Roman, M. E. Tuttel, H. K. Lonsdale, *J. Membrane Sci.*, **31**, 31 (1987).
- 2) B. L. Matson, H. K. Lonsdale, *ibid.*, **31**, 69 (1987).
- 3) M. J. Barnes, R. S. Drago, K. J. Balkus, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 6780 (1988).
- 4) H. Nishide, M. Ohyanagi, O. Okada, E. Tsuchida, *Macromolecules*, **20**, 417 (1987).
- 5) E. Tsuchida, H. Nishide, M. Ohyanagi, H. Kawakami, *ibid.*, **20**, 1907 (1987).
- 6) M. Yamada, K. Araki, S. Shiraishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 2767 (1988).
- 7) M. Yamada, K. Araki, S. Shiraishi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1988**, 530.
- 8) M. Yamada, K. Araki, S. Shiraishi, *J. Chem. Soc., Perkin. Trans. 1*, **1990**, 2687.
- 9) M. Yamada, K. Araki, S. Shiraishi, *J. Coord. Chem.*, **18**, 173 (1988).