

일반강연 1-6

콜로디온 복합막 특성

정우준, 조성우, 양원강
동국대학교 자연과학대학 화학과

Characteristic of Collodion Composite Membrane

Woojun Cheong, Sungwoo Cho, Wongkang Yang
Dept. of Chemistry, College of Natural Science,
Dongguk University, Kyongju 780-714, Korea

1. 서론

일반적으로 막 수송특성의 대부분은 막이 갖고 있는 하전밀도와 막내 포아의 크기가 지배적이다. 만약 2개의 요소가 조절 가능해질 때 이온수송의 선택 투과의 기능성을 갖는 분리막이 보다 독특한 성능의 복합막이 된다[1-3]. 콜로디온막은 니트로 셀룰로오스로 구성된 3차원 망 구조가 특징이고, 다른 물질과 결합이 쉽고, 탄화불소 화합물과 같은 활성이 센 물질과는 안정하게 반응한다[4]. 콜로디온 용액에 ion-exchange resin을 적절히 혼합시켜, 이온교환기를 갖는 고분자를 캐스팅하여 막을 제조한다. 또 다른 캐스팅막의 제법은 염(NaClO_4)을 콜로디온 혼합용액에다 반응시켜 다시 염-Nafion-콜로디온의 캐스팅 복합막이 된다. 제조한 막은 염의 수용액속에 보존 한 후 사용하였다. 측정시에 막을 수용액으로 옮겨서 염을 충분히 추출시키면 이온이나 물분자와 결합하는 채널이 형성 되어 포아가 막내에 생기게 된다. 결국 콜로디온을 지지로 한 이온교환막이 만들어지며 이것은 하전밀도와 포아를 갖는 독특한 분리막이 된다. 본 실험에서는 포아의 크기가 고정된 복합막에서 전하밀도의 변화에 따른 복합막을 제조 하여서 복합막의 기능과 또 막의 구조내에 생성된 포아의 존재가 막현상에 어떤 결과를 가져오는가를 검토하였다.

2. 실험

2-1. Reagent

콜로디온 용액과 NaClO_4 로 복합막은 특급시약을 사용하였고 이온교환수지(Nafion)은 Aldrich사에서 구입 사용하였다. 그밖의 시약은 Potassium-chloride, Saccharose 는 특급시약으로 더 정제없이 사용했고, 수용액은 2차 증류수를 사용했고 실험 온도는 $250\text{C} \pm 1$ 에서, 또 용액의 균일화는 마그네틱 젓기(180rpm)를 하면서 실험을 하였다.

2-2. Made composite membrane

두 종류의 서로 다른 복합막 제조하여 CM-1, CM-2 막이라 한다. 우선 ion-exchange-resin을 5%wt 콜로디온-이더-알코올 수용액의 10ml에 녹여서 농도가 10, 20, 40, 60mM를 제조하였다. 지름 5cm의 샤렐에 이 혼합용액을 각각 3ml씩 넣어서 용매를 상온에서 증발시키면 두께가 대략 20 μ m 정도의 캐스팅막이 만들어진다. 이 막을 CM-1막이라 하고[4], 이 캐스팅 막에다 0.1g NaClO₄ 더 섞어서 막제조한다. 제조한 2종의 막을 10-1M-KCl 수용액에다 8일 동안 보존한다. Nafion의 카르복실산과 Potassium Chloride의 K⁺ 이온과의 반응에서 양성자 (H⁺)가 형성되고, CM-2속의 salt(NaClO₄)가 수용액과 평형에서 CM-2속에 포아가 만들어지게 된다[5].

2-3. Measurement conductivity

전도도 측정의 간단한 구조이다.

Pt-Electrode | KCLsat'd || MEMBRANE || KCLsat'd | Pt-Electrode

2개의 유리셀(부피25cm³)에 분리막을 한 복판에 장치하고 셀 양쪽의 수용액은 균질화를 위해 일정한 젓개를 하였고, 막의 유효면적은 3.14 cm² 이고 막전도도 측정은 셀-염다리-백금전극을 통해서 측정 하였다[6,7]. 일정 온도에서 전도도 분석은 전도도 측정기(Conductivity-meter.CDM83)를 사용 하였다. KCl용액은 0.001-1mole로 양쪽셀의 부피는 같은 량의농도로 하여 실험하였다. 막전도도는, $\Lambda_m = 1 / R_m \cdot S$ 식이다. 여기서 R_m은 막저항, S는 막의 유효면적이다.

2-4. Measurement electrodilysis

같은 2개의 유리셀에서 은/ 염화은 전극을 백금전극 대신 장치하고, 음전극 셀에다 L자형 캐필러리를 이어서 전류를 공급하면서 측정하였다. 일정한 전류를 통하여 시간에 대한 삼투흐름으로 생기는 부피의 변화를 측정하였다. 셀 연결 KCl용액은 0.5M로 고정하여 사용했고, 측정 기간의 KCl 농도 변화는 거의 무시 할 만큼 적었다.

2-5. Membrane water contents

막속에 물이 존재하게 되면 막의 부피가 증가하여 막수송 능이 떨어지게 되므로 이를 막함수량을 측정하여 영향을 해석하였다. 소수성의 고분자막으로 CM-1, CM-2막의 각각의 물함량 값은 칼-피셔법으로 실험하였다[11].

3. 결과 및 토론

3-1. Ionic transport number

복합막내의 PFBA의 농도의 증가에 따른 CM-1, CM-2의 전도도값은 Fig.1-2 같이 각각 증가를 보였다. 이것은 막골격 내에서 Donnan염의 원인으로

로 해석한다[3,6]. 즉 화학적으로 평형이 이루어진 것이다. 이것을 도난 막평형이 되고 막전도도가 KCl농도에 의존하는 것이다. 단일 전해질 수용액 (1-1가)에서 막전도도, 비전도도, κ 와의 관계식이다.

$$\Lambda_m \cdot \ell = \kappa \quad (1)$$

$$\kappa = F(\bar{U}_{K^+} C_{K^+} + \bar{U}_{Cl^-} C_{Cl^-}) \quad (2)$$

여기서 ℓ 는 막두께이고, F는 페러데이 상수이고, \bar{U}_{K^+} , \bar{U}_{Cl^-} 은 막내의 K^+ , Cl^- 농도이다. \bar{C} 는 막내 이온의 농도이다. 양이온 교환막에서는 \bar{C}_i 는 외부 KCl용액의 농도의 함수식이 된다. 도난막의 평형식에서, \bar{C}_{KCl}

$$\bar{C}_{K^+} = C_{Cl^-} + X = \frac{1}{2}X + \frac{1}{2}(X^2 + 4C_{KCl}^2)^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

$$\bar{C}_{Cl^-} = -\frac{1}{2}X + \frac{1}{2}(X^2 + 4C_{KCl}^2)^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

여기서 X는 이온교환 사이트의 유효 농도값 이고, 식을 정리하면 (5)식이 된다.

$$\begin{aligned} \Lambda_m = \frac{F}{\ell}(\bar{U}_{K^+} + \bar{U}_{Cl^-}) &= \left(1 + \frac{1}{4C_{KCl}^2}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot C_{KCl} \\ &+ \frac{F}{2\ell}(\bar{U}_{K^+} + \bar{U}_{Cl^-})X \end{aligned} \quad (5)$$

여기서 막전도도가 막의 두께, ℓ KCl용액의 농도, C_{KCl} , 이온교환사이트, X 등의 유효농도값을 결정 할 수 있다. 또 막전도도가 이온교환 사이트의 농도값 보다도 외부 KCl 용액의 농도에 의존하는 결과는 전형적 막성질과 동일함을 알 수 있다. 막전도도는 단지 외부 KCl 전해질 수용액의 농도에 비례하였다.

$$\Lambda_m = \ell \bar{C} + t_+ \quad (6)$$

여기서 ℓ 와 t_+ 는 막두께와 이온이동도를 나타내는 상수이다. \bar{C}_{KCl} 에 따른 막전도도 결과는 Fig. 3-4 이고, (5)식은 직선관계가 된다. 따라서 기울기로부터 이온의 이동도를 각각 구 하게 된다. 본래 막전위 값에서 이온의 이동도, t_+ 를 계산 할 수가 있고 이온의 이동도 값을 알면 \bar{U}_{K^+} 와 \bar{U}_{Cl^-} 를 계산하

여 table 2-3에 제시한다. Table에서 CM-2막은 이온 이동도가 CM-1막의 것보다 항상 큰 값이다. CM-1, CM-2 두막 모두가 이온 이동도가 Nafion의 농도에 의존하는 결과를 나타낸다. CM-1, CM-2막의 서로 다른 점은 NaClO₄ 첨가이고 이온수송이 반투성의 성질에 따른 포아가 만들어진 결과 때문에 촉진수송 현상이 일어난다고 본다. 한편, 이온교환막의 경제성을 비교하면 CM-2막이 이에 속한다.

식(5)에서 t_+ 는 이온 교환사이트 X에 포함되고, 이온교환 농도의 유효값이다 [12,13].

3-2. Electrodialysis coefficients

일반적으로 삼투값 측정은 부피흐름(Volume flux), J_v 과 전류밀도(Current density), I 의 비의 값으로 계산한다[11]. Fig. 5는 ΔV 의 단위시간에 대한 부피 변화값이다.

$$\beta = (J_v / I)_{\Delta P=0} \quad (7)$$

여기서 β 는 삼투압계수이고, (6)식의 마지막 항의 (2)번째이다. 또 β 는 Fig. 5의 기울기로 부터 계산 가능하다. Nafion의 농도에 따른 β 값의 의존성은 CM-2막이다. β 는 Fig. 6에서 Nafion농도의 증가와 더불어서 크지는 것과 β 값의 증가는 물분자와 같이 이온의 수송이 이온 교환사이트의 증가와 같이 촉진되는 의미로 해석한다. 한편, 물의 운반율은 아래식과 같다.

$$t_w = \beta F / V_{H_2O} \quad (8)$$

여기서 V_{H_2O} 는 물 부피에 대한 부분몰이고 삼투압계수는 Table 4에 정리하였다. CM-2막에서 보면 물분자의 평균 3~5개가 이동되는 것이다. 이것은 보통 이온 교환막의 것보다 조금 작은 값이다. 본 실험에서 CM-2막은 염의 농축하기 위해서 준비된 것이다. CM-1막은 CM-2막과 달리 삼투흐름이 너무 작아서 측정이 불가능하여 CM-2막과 같은 결과 분석은 얻을 수 없었다.

3-3. Filtration coefficients and salts flux

비가역 열역학방정식에 따르면 막을 사용한 분리능 평가에서 막의 페러메타로 여과계수, L_p 와 염의 투과계수, ω 는 아래식과 같다[3,5].

$$L_p = (J_v / \Delta \pi)_{\Delta P=0, \sigma=1} \quad (9)$$

$$\omega = (J_S / \Delta\pi)_{J_V=0} \quad (10)$$

여기서 J_V, J_S 는 부피와 염의 흐름 값이고, $\Delta\pi$ 는 막의 양편의 농도 차에서 생기는 삼투압이고, ΔP 는 기계적 압력차이고, σ 는 반발계수이다. 반발계수가 1인 용질 분자는 완전한 막을 의미한다. (8)(9)식에서 구한 값은 table 5, 6에 나타낸다. 여기서 CM-2막의 여과계수는 전기적 삼투계수의 값으로 분석한다. L_P, ω 는 물의 용매와 KCl의 투과값이다. 막에서 현저한 차이는 전하 밀도보다 포아 크기의 영향으로 판단한다.

3-4. Analysis of flux parameters

염의 투과계수, ω 와 막전도도, Λ_m 식을 정리하면 (11),(12)식이 된다[3].

$$\omega = C_S \varphi_w 2\theta / X \Delta x \cdot f_{2w} \quad (11)$$

$$\Lambda_m = \theta F^2 X / f_{1w} \cdot \Delta X \quad (12)$$

여기서 f_{1w}, f_{2w} 는 물과 co-ion의 분배계수와 자유 용액속의 물과 counter-ion의 마찰계수값이다. C_S 는 막의 양쪽의 평균농도, φ_w 는 막함수율이다. θ 는 tortuosity(마찰계수), ΔX 는 막두께이다. X 와 θ 는 거의 같다. 결과로 이온교환 사이트의 농도는 다른 것과 거의 같음을 알 수 있다. CM-1 막내의 θ 의 값은 막전도도의 작은 이유로, 따라서 여과 계수값이 작아졌다. CM-2 막내의 X 는 Table 7에 나타내었다. X 를 포함하는 β, Λ_m, L_P 관계식은 다음과 같다.

$$\beta = L_P \times F / \Lambda_m \varphi_w \quad (13)$$

여기서 L_P 는 식(12)로 구하고 table ?에 요약하였다. Table 5, 9의 비교는 다른 크기보다 큰 차이를 알 수 있다. CM-2막 속에 NaClO_4 로 포아의 생성이 L_P 를 크게 한 것을 계산상으로 알 수 있다[12].

4. 결론

폴로디온 복합막에 Nafion를 혼합시켜 만든 막이 이온교환막과 동일한 기능을 갖는 것을 알 수 있었다. 막 용액과 염(NaClO_4) 첨가에 따른 막의 구조 변화는 막내 포아가 생기게 할 수 있고 여과계수와 염의 투과성과 같은 막특성이 포아가 없는 막 보다는 차이값을 보였다. 막-페러미터의 분석 결과는 막의 전하 밀도 보다는 막의 포아가 막성질을 더 지배하는 요소가 되는 결과

를 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구에 친절하게 조언해 주신 구주대학 야마우치교수와 동국대 조 성우 군에게 감사한다.

5. References

1. Friedman M.H., Principles and models of biological transport, Springer-Verlag, 1986
2. N. Lakshiminarayanaiah, Equations of membrane biophysics, Academic Press, Inc.,(1984)
3. A.Katchalsky and P.F.Curran, Nonequilibrium thermodynamics in biophysics, Harvard University Press,(1965)
4. A.Yamauchi, S.Nagadome,and G.Sugihara, Electrochemical characteristic of collodion membrane containing perfluorodecanoic acid as ion exchange site, J. Ion Exchange, 5(1995)82
5. W.Yang, A.Yamauchi and H.Kimizuka, J. of Membr. Sci.,31(1987)109
6. R.A.Robinson and R.H.Stokes, Electrolyte Solutions, Butterworths,(1970)
7. C.Fabian, G.Scibona and B.Scuppa, Correlation between electroosmotic coefficients and hydraulic permeability in nafion membrane, J. Membr. Sci., 16(1983)51
8. W.Yang, A.Yamauchi and H.Kimizuka, A physicochemical study of reverse transport system based on non-equilibrium thermodynamics, J.Membr.Sci.,72(1992) 277
9. W.Yang, S.Park and H.Kimizuka, Basic of metal ion permeability through membranes, Dongguk Nonjib 12(1993) 95
10. W. Yang, Study of up-hill transport of alkali metal ions through supported liquid membrane, Dongguk nonjib 14(1995) 59
11. A.Yamauchi, H. Hara, and K.Satoh, New developments in ion exchange membrane, Kodansha, (1991)429
12. J.N.Weinstein and S.R.Caplan, Charge-mosaic membrane: Enhanced permeability and negative osmosis with a symmetrical salt, Science, 161(1968) 70.
13. J.H.Weinstein, B.J.Bunow and S.R.Caplan, Transport properties of charge-mosaicmembrane, 1.Theoretical models, Desalination, 11(1972) 341.