PET 부직포를 매트릭스로 이용한 Carrier-Facilitated Transport Membrane의 금속이온 투과성

김용일, 마석일

인하대학교 섬유공학과

Selective Metal ion Transport of PET Non-woven Fabric Supported Carrier-Facilitated Transport Membrane

Long Yi Jin, Soukil Mah

Department of Textile Engineering, Inha University, Inchon, Korea

1. 서론

물에 용해되어 있는 금속이온의 분리를 위한 선택성이 있는 분리 막의 개발은 환경오염이 날로 심각해지고 있는 오늘날에 환경오염의 개선, 에너지절약, 자원의 재활용 등 문제를 해결함에 있어서 아주 중요한 작용을 하게 될 것이다. 물에 용해되어 있는 금속이온을 선택적으로 분리하기 위해 일반적으로 캐리어(carrier)를 함유한 Carrier-Facilitated Transport Membrane (CFM)을 이용하게 되는데, 이 방면에 대한 연구는 주로 유기 상에 용해되어 있는 캐리어를 microporous한 필름에 지지하게 하는 방식으로 만들어진 Supported Liquid Membrane (SLM) 혹은 Elusion Liquid Membrane (ELM) 의 개발에 대한 팽대한 연구가 이루어 졌다(1). 그러나 이러한 LM 시스템은 캐리어가 유기 상에 용해되어 있는 상태이기 때문에 액막이 안정하지 못하여 금속이온을 대량으로 분리 할 수 없어 실용화가 늦어지고 있다. 이러한 단점을 극복하기 위하여 개발된 막으로서는 Polymer Inclusion Membrane (PIM), nonporous density Carrier-Facilitated Membrane 이며 위의 막은 캐리어의 손실을 막을 수 있고 연속적인 작업이 가능하므로 그 실용적인 응용이 기대되고 있다(2).

크라운 에테르는 물속에 용해되어 있는 다양한 금속이온과 배위 화합물(complex)을 잘 형성 할 수 있어 CFM 막의 캐리어로 기대를 모으고 있다(3). CFM에서 막 표면의 캐리어는 물 속의 금속이온과 착화합물을 형성 할 수 있어야 하며 착화합물 형성 안정화상수가 금속이온마다 다르기 때문에 선택적으로 금속이온을 투과 시켜 분리 목적을 달성 할 수 있다.

본 실험에서는 광중합을 통하여 4-vinylbenzo-15-crown-5 (VCE), di(ethylene glycol) ethyl ether acrylate (DEGEEA) 와 hexamethylene diacrylate (HMDA)로 이루어진 막을 PET 부직포 상에 조성하여 다양한 조성의 VCE를 함유한 CFM을 제작하고 조성과 두께 등의 인자가 금속이온 투과성에 미치는 영향을 고찰하였다.

2.실험

2.1 시약

Picric acid, Tetra(ethylene glycol), catechol, p-toluenesulfonic acid monohydrate, cesium carbonate, 2-methyl-4'-(methylthio)-2-morpholinopropiophenone (MMMP) (Aldrich)는 구입한 상태 그대로 사용하였으며, sodium carbonate, potassium carbonate, 유기용매는 동양화학에서 생산한 시제를 더 이상의 정제 없이 사용하였다. Tetra(ethylene glycol) dichloride, 4-vinylbenzo-15-crown-5는 문헌의 방법(4,5)에 따라 합성하여 사용하였다. 단량체인 di(ethylene glycol) ethyl ether acrylate (Aldrich)는 사용 하기 전에 감압증류 하여 사용하였고, hexamethylene diacrylte (Aldrich) 는 NaOH 수용액, 물 순으로 정제 한 후 molecular sieves로 건조하여 여과 한 후 직접 사용하였다. PET 부직포는 Clean & Science CO., Ltd. (전북 정읍시) 의 PET 부직포 (평균 두께 약 236 ㎛)를 정제하지 않고 사용하였다.

2.2 Carrier-Facilitated Transport Membrane의 제작

PET 부직포에 일정한 조성으로 조합된 VCE, DEGEEA, HMDA와 MMMP 의 n-hexanol 용액을 코팅하고 중합장치에 고정한다. 질소를 20분 동안 흘려 산소를 제거 한 후 500W 고압 수은등(Ushio UI-501-C)을 사용하여 1시간동안 광을 쪼여 광중합을 행하여 FCM을 제작하였다. n-Hexanol 과 물로 처리된 건조한 CFM의 두께가 약 285-295㎛가 될 때까지 위의 조작을 반복하였으며 nonporous density membrane임을 SEM을 통해 확인하였다 (Figure 1).

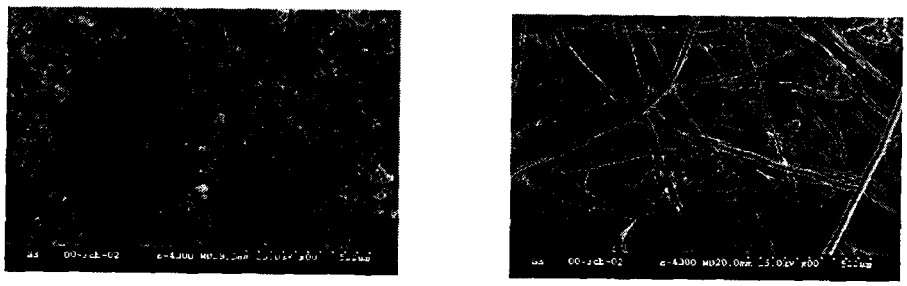

Figure 1. SEM micrographs of FCM, surface (left); original sample (right)

2.3 Carrier-Facilitated Transport Membrane의 금속이온 투과실험

CFM의 선택적 금속이온 투과성은 source metal picrate 수용액과 직경이 1cm 인 유리관으로 연결된 150ml receiving side 용액의 picrate 농도의 변화를 측정하는 방법으로 결정하였다. CFM은 두 유리관의 중간부분에 고정되었으며, 용액이 밖으로 흘러나오는 것을 방지하기 위해 파라필름으로 두 유리관사이를 봉하였다. Source 용액은 일정한 양의 picric acid 와 metal carbonate를 150 ml의 증류수에 용해 시켜 만들었으며 실험 시작 시 receiving side 와 source side는 magnetic stirrer bar로 교반 하였다. 소정의 시간 후 receiving side의 피크레이트 염의 농도를 UV-visible spectrophotometer (UV-1601PC, Shimadzu)를 사용하여 측정하였다(수용액 중에서의 최대흡수파장: 355nm, ε max 1.5 x 10^4)

3. 결과 및 고찰

Carrier-Facilitated Transport Membrane의 제작

CFM은 VCE, DEGEEA 과 HMDA를 가교제로 하여 광중합에 의하여 제조하였다. 가교제의 함량을 1%로 고정하고 VCE / DEGEEA 비를 변화시켜 다양한 조성의 폴리크라운 에테르를 함유한 미량으로 가교 된 FCM 을 얻었으며 가교제의 도입으로 캐리어가 물 속으로 녹아 손실되는 것을 방지 할 수 있게 하여 연속적인 금속이온의 분리 과정이 가능하도록 하였다. 일반적으로 물 속의 금속이온의 분리에 사용되는 막은 일정한 친수성이 수요되며 이로 인해 막의 표면에서 금속이온과 캐리어가 충분히 접촉 할 수 있어 complex를 형성 할 수 있고 막 속으로의 침투도 용이하게 된다. 본 연구에서 DEGEEA를 VCE 와 공 중합을 함으로서 친수성 공중합체를 합성 할 수 있었다. 폴리크라운 에테르의 complex capability가 polymerization effect에 의해 VCE 단량체와 상이 할 뿐만 아니라 2:1-type(2 crown ether: 1 cation) 의 샌드위치 구조를 갖는 complex를 형성 할 수 있어 크라운 에테르의 반경보다 큰 금속이온과 complex를 형성 할 수 있고 nonporous density membrane을 합성 할 수 있다.

Carrier-Facilitated Transport Membrane의 금속이온 투과성

금속이온의 투과실험에서 금속 염을 피크레이트로 선정하게 되었는데 그 이유는 crown ether 와 금속 피크레이트가 안정한 complex를 형성 할 수 있고 금속 이온의 농도는UV spectrophotometer를 이용하여 쉽게 측정 할 수 있기 때문이다. Figure 1 은 DEGEEA / VCE 비가 7:3, 가교제의 함량인 1몰%, 평균 두께가 285 ㎛인 CFM 을 투과한 receiving side 의 Cs^+ picrate 의 UV 스펙트럼이다. 투과 실험 시간이 증가함에 따라 receiving side 의 용액의 흡광도가 점차 증가함을 알 수 있다. UV 스펙트럼 데이터에 근거하여 그린 receiving side의 시간-금속이온농도 그림을 Figure 2에 나타내었다. 금속이온 투과 실험 시간이 증가함에 따라 receiving side의 금속이온농도가 직선적으로 증가함을 확인 할 수 있었다. 유사한 방법으로 같은 조성의 CFM에 대해 Na^+ 와 K^+ picrate 염의 투과실험을 하였으며 시간-농도의 관계를 Figure 3에 표기하였다. Na^+, K^+ 도 Cs^+와 비슷하게 시간에 따른 농도변화가 직선관계를 나타내었으나, CFM이 금속이온을 투과하는 경향은 $Cs^+ > Na^+ > K^+$ 이온 순으로 감소하였다

4. 결론

PET 부직포를 매트릭스로 사용하여 광중합에 의하여 VCE, DEGEEA 와 HMDA를 공중합하여 VCE를 함유한 CFM을 제조하고 막을 통한 금속이온의 투과실험을 행하였는 바 투과속도는 $Cs^+ > Na^+ > K^+$ 순으로 감소하여 금속이온에 대한 선택성이 있음을 확인하였다. 또 CFM을 조성한 공중합체내의 VCE의 함양이 증가 할수록 $Cs^+ > Na^+ > K^+$ 순으로 금속이온 선택투과능력이 증가하는데 이는 Cs^+ 이온이 VCE와 2:1-type 의 샌드위치 구조를 가진 complex를 형성하기 때문이며 공중합체내의 DEGEEA / VCE 몰비가 3 / 7 일 때 금속이온의 투과속도가 가장 큰데 이는 공중합체의 친수성과 선택성이 금속이온의 선택적 투과성에 큰 영향을 미침을 의미하는 것으로 해석되었다.

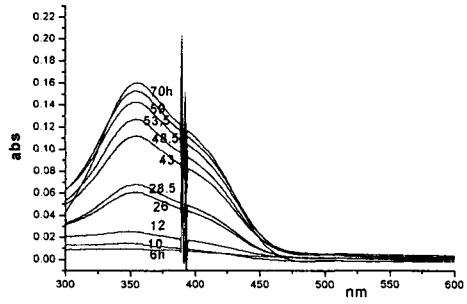

Figure 1. UV-spectrum of cesium picrate solution (receiving side)

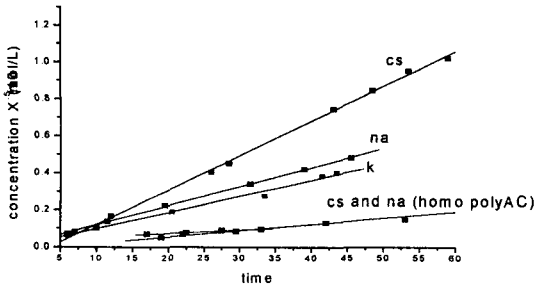

Figure 2. Receiving side concentration versus operating time for transport of metal picrate

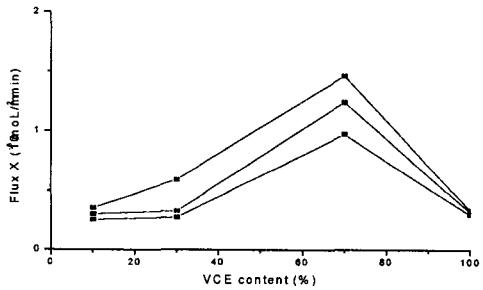

Figure 3. VCE content-Flux curves for transport of metal picrate against CFM

참고문헌

1. R. W. Baker, Membrane Technology and Applications, NcGraw-Hill Companies, Inc., New York, (2000)
2. A. J. Schow, R.T. Peterson, J. D. Lamb, J. Membrane Sci., 111, 291 (1996).
3. K. L. Thunhorst, C. N. Boman, J. Membrane Sci., 156, 293-303 (1999).
4. S. Kopolow, J.Smid, Macromolecules 6, 133(1973)
5. W.Parish, P, Stott, J. Org. Chem., 43, 4577 (1978)