

Polydimethylsiloxane 계 촉진수송 산소부화막의 제조 및 그 투과 특성

심정섭 · 김은영* · 강용수* · 김병기 · 홍재민

서울대학교 공업화학과
서울시 관악구 신림동 151-742
*한국과학기술연구원 분리막연구실
서울 청량우체국 사서함 131호 130-650
(1990년 11월 26일 접수)

Preparation and Permeation Characteristics of Modified Polydimethylsiloxane Membrane for Facilitated Oxygen Transport

Jyong-Sup Shim, Un-Young Kim,* Yong-Soo Kang,* Byung-Gi Kim
and Jae-Min Hong

Department of Chem. Technology, Seoul National University, Seoul, Korea 151-742

*Membrane Lab. KIST

P. O. Box 131, Cheongryang, Seoul, Korea 130-650

(Received November 26, 1990)

요 약

고정 산소 운반체로 [N, N'-bis (3-(salicylideneamino) propyl) amine Co(II)]를 함유하는 polydimethylsiloxane (PDMS-Co(saldpt))을 poly [dimethyl (chloromethylphenethyl) methylsiloxane] 으로부터 합성하였다. Co(saldpt)는 산소 분자와 선택적, 가역적으로 반응하는 것을 UV-visible spectrum으로 확인하였다. Time lag 법으로 기체의 투과도와 확산도를 측정하였으며, upstream 압력이 감소함에 따라 산소의 투과도와 확산도는 증가하는 반면에 용해도는 거의 일정한 경향을 보였다. 또한 1 wt%의 Co(saldpt)를 함유하는 PDMS 막에서는 40°C, 25 mmHg에서 투과도 18.6 barrer, 선택도 4의 결과를 보여 산소가 촉진 수송되는 것을 확인하였고 이를 dual sorption의 개념으로 설명하였다.

Abstract : Polydimethylsiloxane(PDMS) containing [N, N'-bis (3- (salicylidene amino) propyl) amine Co(II)] (Co(saldpt)) as a fixed oxygen carrier was synthesized. UV-visible spectra of the membrane demonstrated that Co(saldpt) binded molecular oxygen specifically and reversibly. From time lag method experiment, it was found that both oxygen permeability and diffusivity increase with decreasing upstream pressure, while solubility maintain nearly constant. The maximum oxygen permeability and oxygen selectivity over nitrogen obtained was 18.6 barrer and 4, respectively, at 25 mmHg and 40°C from the the PDMS membrane containing 1 wt% of Co(saldpt). Facilitation behavior was explained in terms of the dual sorption model.

1. 서 론

고분자막을 이용한 기체분리법은 각 기체의 막에 대한 투과도 차이에 의해 분리하는 방법으로, 1977 년 Monsanto 사에서 최초로 prism 분리기를 개발하여 성공적으로 상업화된 이래로 많은 연구가 되고 있다. 기체분리에 있어서 최근에 가장 많은 관심을 받고 있는 것은 공기중의 산소와 질소를 분리하여 산소부화공기 혹은 질소부화공기를 생산하는 것이다[1].

분리막의 투과 특성을 투과도와 선택도로 나타내는데 이들은 서로 상반적인 특성이 있다. 따라서 투과 특성의 상반적인 두 특성인 투과도와 선택도를 동시에 증가시키기 위한 여러가지 방법이 연구되고 있다[2, 5]. 그 방법들 중에서 촉진 수송법이 관심의 대상이 되고 있는데, 이 촉진수송법은 어떤 특정한 화합물에 대한 선택적 및 가역적 결합특성을 갖는 운반체를 사용하며, 액체막에 특히 많이 응용되어 왔으나[6, 7] 최근에는 고체막에도 응용되고 있다[8].

공기중의 산소와 질소를 분리하는 데에도 산소와 선택적 및 가역적으로 결합하는 운반체를 이용한 촉진수송 산소부화막의 제조에 관한 연구가 많이 진행되고 있다[8]. 이와 같은 특성을 갖는 대표적인 산소운반체는 Schiff base 나 Porphyrin 의 금속 착체인데, 이중에서도 Co(salen) 계 및 Co(porphyrin) 계 착체가 높은 산화 안정성과 평형 산소 분압을 갖는 특성때문에 특히 많은 관심의 대상이 되어왔다[9, 10].

본 연구는 고분자중에 산소에 대한 투과성은 높으나 선택성이 낮은 polydimethylsiloxane 의 분지에 Co(salen) 의 유도체인 Co(saldpt) [N, N'-bis(3-salicylideneamino) propyl] amine] 를 도입하여 막을 제조함으로써, 산소에 대한 기체 투과성과 선택성을 동시에 증진시키는 것과 또한 산소촉진수송 기구를 이해하는데 그 목적이 있다.

2. 실험

2. 1. PDMS-Co(Saldpt) 의 합성 및 Film 의 제조

Drago 등[11] 의 방법을 참고하여 poly (dimethyl (chloromethylphenethyl) methylsiloxane) 과 polydimethyl siloxane 과의 공중합체(PDMS-Cl) 를 sodium iodide 와 반응시켜 poly(dimethyl (iodomethyl-

phenethyl) methylsiloxane) (PDMS-I) 를 합성하였다. 이를 dicyanoethylamine 와 반응시켜 poly (dimethyl (dicyano ethylaminomethylphenethyl) methylsiloxane) (PDMS-DCEA) 를 합성하였다. PDMS-DCEA) 의 cyanide 를 LAH 를 사용하여 primary amine 으로 환원하여 poly (dimethyl (dipropylaminomethylphenethyl) methylsiloxane) <PDMS-DPA) 를 합성하였고, PDMS-DPA)/THF 에 salicylaldehyde 를 넣어 반응시킨 후 1 wt% 의 cobalt acetate/ethanol 와 반응시켜 PDMS-Co(saldpt) 를 합성하였다. 각 합성 과정을 IR, nmr 등으로 확인하였고, Fig. 1 에 반응 과정을 나타내었다.

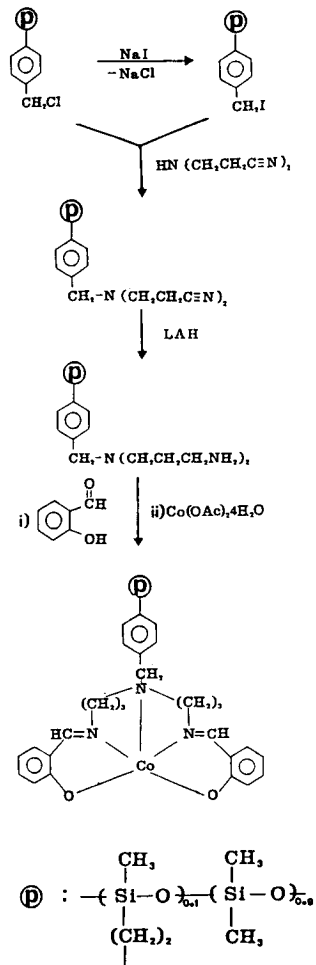


Fig. 1. Scheme of synthesis of PDMS-Co(saldpt).

PDMS-(I) : IR ; 1270cm⁻¹ (Si-CH₃ bend.), 1000-1150 cm⁻¹ (Si-O-Si str.), 870-740cm⁻¹, 2900 cm⁻¹ (methyl).

PDMS-(DCEA) : IR ; 2300cm⁻¹ (CN str.), 3300cm⁻¹ (sec. amine).
 nmr ; δ=0.8(Si-CH₃ singlet), δ = 7 - 8 (phenyl),
 δ = 2-4 (CH₂CH₂CN triplet)
 CHN ; (Anal ; C:27.8 H:3.6 N:15.8,
 Calc; C:28.7 H:3.9 N:16.7)

PDMS-(DCEA):IR; 3300cm⁻¹ (primary amine).

PDMS-Co(saldpt) 용액을 산소 농도 0.1% 이하인 glove box 안에서 테프론 판에 붓고, 질소를 흘려보내어 용매를 날려보낸 후 진공 건조기에 넣어 온도를 올리면서 경화시켜 막을 제조하였다.

2. 2. UV-Visible Spectrum 의 측정

1wt % 의 Co(OAc)₂·4H₂O 와 PDMS(saldpt)/THF 를 진공상태의 fused silica UV-cell 에 넣고 용매를 날려보내어 cell 내부에 막을 만들었다. 건조방식은 evacuation 에 의한 solvent evaporation 법을 쓰거나, 질소가스를 cell 내부에 흘려 보냄으로써 건조시키는 방식을 이용하였다. Co(saldpt) 와 산소가 가역적으로 반응하는지 확인하기 위하여 막을 산소와 접촉이 없는 상태로 UV-visible spectrum 을 얻고, 다시 공기와 접촉시킨 후에 spectrum 을 얻어 그 변화를 관찰하였다.

2. 3. Permeability 의 측정

두께 100mm 의 고분자 막을 잘라서 Fig. 2 의 투과도 측정장치에 있는 permeation cell 에 넣고 진공을 걸어서 film 속에 존재하는 산소를 제거하고 downstream 의 압력을 진공으로(0.1 torr 이하) 만들어준 후, 산소와 질소를 각각 cell 을 통과시켜서 시간에 따라 downstream 의 압력을 pressure transducer(MKS Baratron 122A) 로 측정하였고, 정상 상태에서의 기울기로 부터 투과도 (P) 를 얻었고 집선과 시간 측과의 만나는 점에서 time lag (θ) 값을 얻어 확산도 (D) 를 아래의 식으로 부터 계산하였다[12].

$$D = L^2 / 6\theta$$

여기서 L 은 막의 두께이다.

그런데 투과도 (P) 는 아래의 식과 같이 확산도 (D)

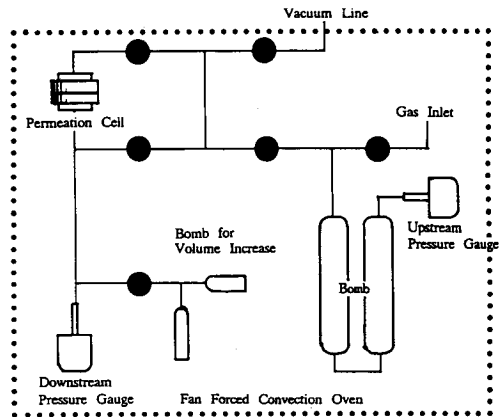


Fig. 2. The schematic diagram of permeability measurement apparatus.

Upstream : Volume	1014cc
Pressure Range	0-10000 torr
Downstream : Volume	24.97 or 101.1cc
Pressure Range	0-10 torr
Readability	10 ⁻³ torr

와 용해도 (S) 의 곱으로 나타나므로 투과도와 확산도 값으로 부터 용해도 값을 얻었다.

$$P = D \times S$$

3. 결과 및 고찰

3. 1. UV-Visible Spectrum 의 측정

Co-(saldpt) 의 산소 흡착 기능을 알아 보기 위해 UV cell 내에서 막을 만들어서 산소 흡착 전후의 spectrum 을 Fig. 3 에 나타내었다. 그림에서 산소를 가할수록 absorbance 가 전체적으로 증가하는 경향을 볼 수 있다. 이는 산소의 분압이 증가할수록, cobalt 와 산소가 결합하여 생기는 Co-O₂ adduct 의 양이 증가하여 이들에 의한 500-600nm 에서의 흡수가 증가되기 때문이다. 이는 Tsuchida 등[13] 의 결과와도 일치하는 결과이다.

Co(saldpt) 가 산소와 가역적으로 흡탈착 반응을 하는지 알아 보기 위해 산소와 충분히 접촉을 시킨 다음 다시 가열하면서 진공을 걸어준 후 spectrum 의 변

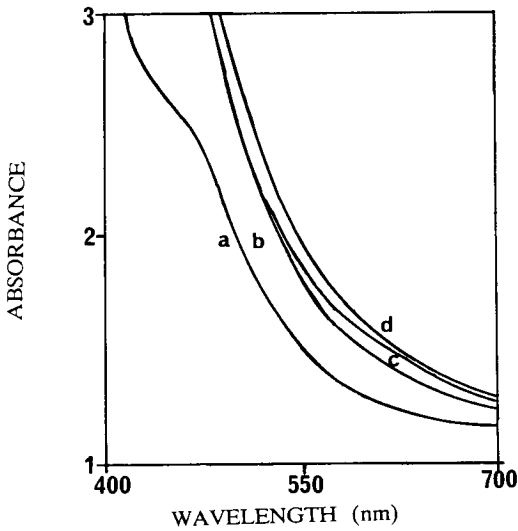


Fig. 3. UV-Visible spectra for PDMS-Co(saldpt).
a:base, b:exposed 3cc of O₂, c:exposed additional 3cc of O₂, d:exposed additional 10cc of O₂

화를 Fig. 4 에 나타내었다. Fig. 4 에서 보는 바와 같이 absorbance 가 감소하고 있어 산소의 흡탈착 반응이 가역적임을 보여주고 있어서 산소 운반체로 응용할

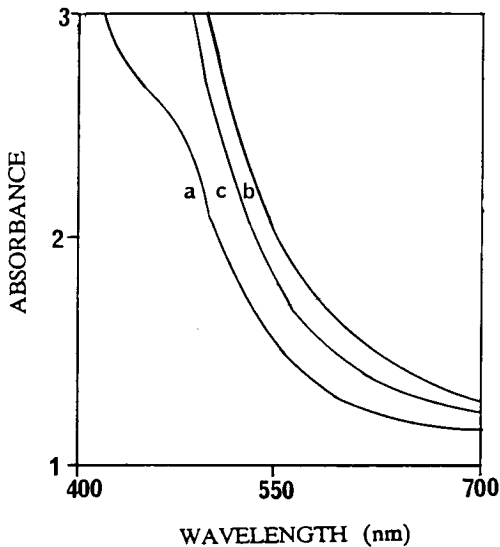


Fig. 4. UV-Visible spectra for PDMS-Co(saldpt)
a:base, b:exposed 10cc of O₂,
c:N₂ blowing and heating(for 1 hour)

수 있음을 확인하였다. 그러나 absorbance 값이 base 보다 큰 것으로 보아 부분적인 비가역적 산화 반응도 일어남을 알 수 있었다[14].

3. 2. 투과도, 확산도, 용해도에 대한 Upstream Pressure 의 영향

Fig. 5 에서는 upstream pressure 에 따른 time lag 의 변화를 나타내었다. Fig. 5 에 나타난 것과 같이 Co(saldpt) 를 함유하지 않은 막에서는 upstream pressure 의 변화에 관계 없이 time lag 값이 일정한 반면에 1wt % 의 Co(saldpt) 를 함유하는 막에서는 upstream pressure 가 증가할수록 time lag 이 증가하는 경향을 보이고 있으며, 온도가 30 °C 에서 40 °C 로 증가하면 time lag 이 전체적으로 감소하였다. 그런데 Tsuchida 등[8] 에 의하면 운반체 고정막에서는 운반체와 결합한 산소가 평형 상태에 도달하게 되면 matrix 에 용해되어 투과한 후 다시 운반체와 결합하는 것을 반복하여 촉진 수송 효과를 보인다고 설명하고 있으며, 이러한 메커니즘을 따를 경우에는 산소가 운반체와 흡탈착 속도가 matrix 를 통해서 확산되는 속도보다 느리게 되어 압력이 증가할수록 time lag 이 감소하게 되는 결과가 되어 본 실험의 결과와는 반대의 경향을 보이게 된다. 그런데 이러한 결과는 촉진 수송을 설명할 수 있는 정확한 모델의 개발과 반응속도와 확산도 등을 상세히 측정함으로써 확인 가능하며 현재로서는 정확한 이유를 알지 못하고 있다.

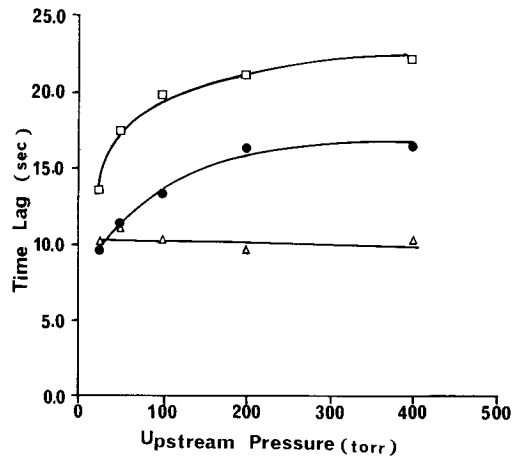


Fig. 5. Effect of upstream pressure on the time lag of oxygen at control 30 °C (△), 1wt% Co 30 °C(□), 1wt% Co 40 °C(●)

Fig. 6에서는 upstream pressure 에 따른 산소의 투과도, 확산도, 용해도의 변화를 나타내었다. 먼저 산소의 투과도는 upstream pressure 가 증가함에 따라 감소하였다. 산소의 확산도도 투과도와 비슷한 경향을 보여주지만 용해도는 압력에 따라 조금씩 증가하였다. 그 이유는 Fig. 5 에서 설명한 것과 마찬가지로 upstream pressure 가 증가할수록 time lag 이 증가하므로 확산도는 감소하는 경향을 보인다고 생각되어지며 용해도와 확산도의 곱으로 정의되는 투과도도 압력이 증가할수록 감소하는 경향을 나타내게 된다. 그러나 아직까지는 촉진 수송에 관한 메카니즘을 정확하게 밝혀내지 못하고 있으며 이 분야에 많은 연구가 필요하다

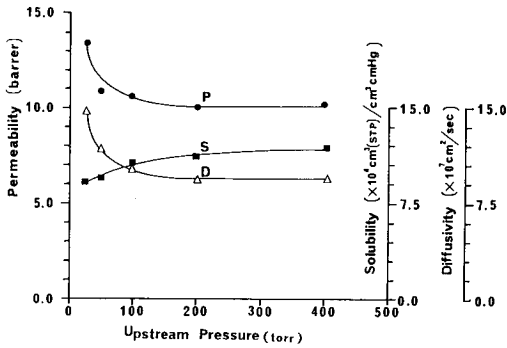


Fig. 6. Effect of upstream pressure on the gas permeability, diffusivity, solubility in the PDMS-Co(saldpt) at 30 °C

산소 운반체가 산소와 질소의 투과도에 미치는 영향을 Fig. 7 에 나타내었다. Fig. 7 에 의하면 산소운반체를 포함하지 않는 막에 있어서는 산소의 투과도 P_{O_2} 는 압력에 따라 큰 변화를 보이지 않으나 1wt%의 산소운반체를 포함하는 막에서는 압력이 낮을수록 P_{O_2} 가 증가하는 경향을 보이고 있다. 이러한 경향은 dual mode model 로 설명할 수 있다. 이 dual mode 는 Henry mode 와 Langmuir mode 의 합으로 나타내어진다 [12].

$$P = k_d D_a + D_c C' K / (1 + K p_2) = k_d D_a (1 + FR / (1 + K p_2))$$

여기서 $F = D_c / D_a$ $R = C' K / k_d$ 그리고

k_d : Henry mode 에서 용해도 계수

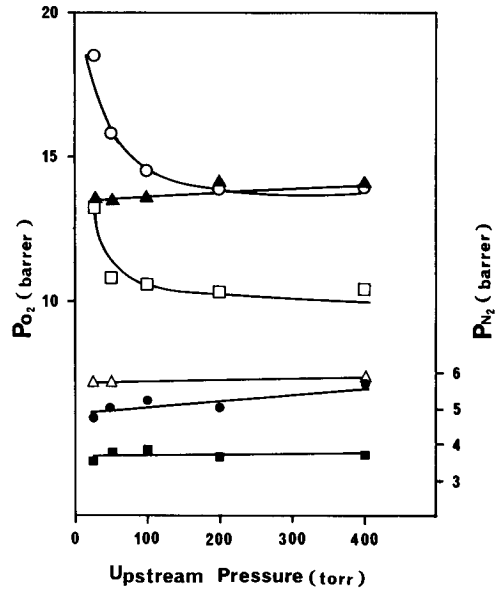


Fig. 7. Effect of temperature and carrier on the gas permeability
 at control 30 °C(▲), 1wt% Co 30 °C(□), 1 wt% Co 40 °C(○) : oxygen
 at control 30 °C(△), 1wt% Co 30 °C(■), 1 wt% Co 40 °C(●) : nitrogen

- D_a : Henry mode 에서 확산도 계수
- D_c : Langmuir mode 에서 확산도 계수
- C' : 일정 고정 운반체에 가역적으로 결합할 수 있는 산소의 포화량
- K : 흡탈착 평형 상수
- P_2 : upstream pressure.

즉 matrix 는 Henry mode 를 따르고 산소 운반체는 Langmuir mode 를 따를 경우 Dual mode model 로 설명할 수 있게 된다. 위 식에 따르면 upstream pressure 가 감소할수록 투과도는 증가함을 알 수 있는데 이는 Fig. 6 의 결과와 잘 일치한다. 30 °C 에서 산소 운반체를 포함하지 않은 막보다 운반체를 포함하는 막의 산소투과도가 낮은 이유는 운반체로 인하여 막의 유리 전이 온도가 -24.25 °C 에서 -10.79 °C 로 증가하여 전체적으로 막이 단단해졌기 때문이라고 생각되며, 또한 온도가 증가할수록 확산 속도가 빨라지기 때문에 30 °C 에서보다 40 °C 에서 산소 투과도가 전체적으로 증가하였다. 질소의 투과도는 upstream

pressure 에 따라 큰 변화가 없으며 운반체를 포함하는 막에서는 그 값이 감소하였다. 그 이유도 유리 전이 온도의 상승으로 막이 전체적으로 단단해졌기 때문이라 사료된다.

Tsuchida 등에 의하면 poly ((octylmethacrylate)-co-(4-vinylpyridine)) 막에서 Co(salen) 의 농도가 증가할수록 C_c 값은 증가하나 산소 투과도는 약 20 barrer 에서 10 barrer 정도로 감소하였고, 10.0mmHg 이하에서만 촉진 수송 효과에 의해 산소의 투과도가 증가한다고 보고하였다[8]. 그러나 Co(Salen) 양이 12wt% 이상일 경우에는 촉진 수송 효과도 보이지 않았다. 그 이유는 Co(Salen) 에 의해 T_g 가 -1°C 에서 11°C 로 증가하여 막이 전체적으로 단단해졌기 때문이라고 보고하였다. Baker 등에 의하면 butyrolactone 를 용매로 사용하고 4-dimethylamino pyridine 에 Co(3-MeOsaltmen) 의 양에 따라 산소 투과도를 측정하였다. 그들의 보고에 의하면 운반체의 양이 0.4 wt% 일 때 산소 투과도 값이 28 barrer 로 가장 크게 나타났고 운반체의 양이 증가할수록 산소투과도 값이 감소한다는 결과를 보고하였으며 이는 본 연구 결과와 같은 경향을 보여 주었다[6].

3. 3. Upstream Pressure 와 온도가 선택도에 미치는 영향

Upstream pressure 에 의한 선택도의 변화를 Fig.

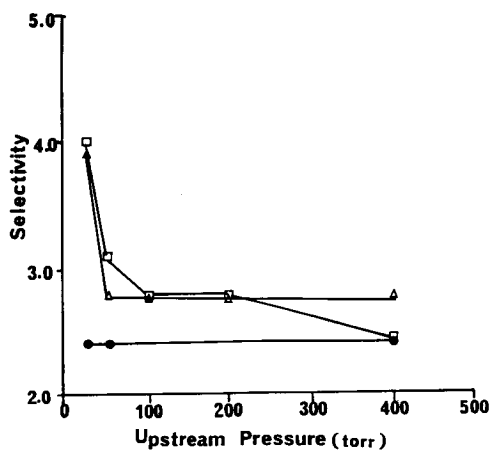


Fig. 8. Effect of upstream pressure on the oxygen selectivity at control 30°C (●), 1wt% Co 30°C (△), 1wt% Co 40°C (□)

8 에 나타내었다. 산소운반체인 Co(saldpt) 를 포함하고 있지 않은 막은 선택도가 2.4 로 일정한 반면에 Co(saldpt) 를 포함하는 막에서는 upstream pressure 가 낮을수록 선택도가 증가하였다. 이것은 촉진 수송 효과에 의한 결과이며 일반적으로 산소의 activation energy (E_p) 는 6.6Kcal/mol 이고 질소의 E_p 는 7.8 kcal/mol 이므로 온도의 상승에 의하여 질소가 더 많은 영향을 받으므로 선택도는 감소하게 된다[16]. 그러나 Fig. 8 에서는 30°C 및 40°C 에서의 선택도가 서로 유사한 경향을 보여주어 온도가 선택도에 미치는 영향이 크지 않음을 알 수 있다.

4. 결 론

산소 운반체를 함유하는 PDMS-Co(saldpt) 를 PDMS(CI) 로 부터 합성하였고, PDMS-Co(saldpt) 를 필름상으로 제조한 후 UV-Visible spectrum 을 이용하여 Co(saldpt) 가 산소와 가역적으로 반응함을 확인하였다.

같은 온도(30°C) 에서는 1wt% 의 Co(saldpt) 를 함유하는 막은 함유하지 않은 막보다 전체적으로 투과도가 감소하는 경향을 보였다. 그 이유는 Co(saldpt) 에 의하여 고분자 막의 T_g 가 -24.25°C 에서 -10.79°C 로 증가하여 막이 더욱 단단해졌기 때문이라고 생각된다.

Permeation 실험에서 upstream pressure 가 낮을수록 투과도와 선택도가 동시에 증가하여 촉진 수송이 되는 것을 확인하였다.

참 고 문 헌

1. 강 용수, *polymer(Korea)* **12**(2), 123, 1988.
2. T. Masuda, E. Isobe, T. Higahimura and K. Takada, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 7473. (1983).
3. V. M. Shan, B. J. Hardy and S. A. Stern, *J. Polym. Sci., B*, **24**, 2033, (1986).
4. W. J. Ward, *U. S. Pat.* **4 279 855**, (1981).
5. T. Kajiyama, S. Washizu, S. Shinkai, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 327, (1985).
6. B. M. Johnson, R. W. Baker, S. L. Matson, K. L. Smith, *J. Memb. Sci.*, **31**, 31, (1987).
7. J. D. Way, R. D. Noble, T. M. Flynn and E. D.

- Sloan, *J. Memb. Sci.*, **12**, 239, (1982).
8. E. Tsuchida, H. Nishide, M. Ohyanagi, & H. Kawakami, *Macromolecules*, **20**, 1907, (1987).
 9. A. Misono, *Bull. Chem. Soc. of Japan* **42(2)**, 580, (1969).
 10. H. Nishide, E. Tsuchida et al., *Biopolymers*, **17**, 191(1978).
 11. R. S. Drago, K. J. Blkus, *Inorg. chem.*, **25**, 715 (1986).
 12. J. Comyn, *Polymer permeability*; Elsevier: New York, 1985.
 13. H. Nishide, E. Tsuchida et al., *Chemistry Letters*, **43**, 1986.
 14. E. Tsuchida, *J. Macromol. Sci.-chem.* A13(4), 547 (1977).
 15. E. Tsuchida, H. Nishide, M. Ohyanagi, & O. Okada, *Macromolecules*, **20**, 417(1987).
 16. M. S. Delaney, D. Reddy, and R. A. Wessling, *J. Memb. Sci.*, **49**, 15(1990).