

## 산소 전극 시스템에 사용되는 polysulfone막에 대한 연구

홍 석 인 · 김 현 준 · 박 희 영 · 김 태 진\*, 정 용 섭\*\*

고려대학교 화학공학과, \*수원대학교 화학공학과, \*\*전북대학교 식품공학과  
(1996년 3월 28일 접수, 1996년 7월 16일 채택)

### Study of Polysulfone Membrane for Membrane-covered Oxygen Probe System

Suk In Hong, Hyun Joon Kim, Hee Young Park, Tae Jin Kim\*, and Yong Seob Jeong\*\*

Dept. of Chemical Engineering, Korea University, Seoul 136-701 Korea

\*Dept. of Chemical Engineering, Suwon University, Suwon 440-160 Korea

\*\*Dept. of Food Science & Technology, Chonbuk National University, Chonju 560-756 Korea

(Received March 28, 1996, Accepted July 16, 1996)

**요 약 :** 산소 전극 시스템에 사용되는 합성막은 산소에 대해 선택적인 투과를 해야 하며, 화학적으로 불활성이고 또한 우수한 기계적 강도를 가져야 한다. 본 실험에서는 산소 전극에 적합한 막 제조에 목표를 두고, 열적 안정성과 기계적 강도가 우수한 polysulfone을 막 재료로 선택하였다. 막 제조시 용매로서 THF, NMP 그리고 methylene chloride를 사용하여, 용매에 따른 막의 특성 변화를 조사하였다.

PSf막을 통한 산소와 질소의 투과도 계수는 각각 가압법과 전기화학적 방법으로 측정하였으며, 가압법에 의해 측정된 산소의 투과도 계수가 약 20% 큰 값을 나타내었다. 가압법에 의한 투과 실험 결과, 공급부의 압력이 증가함에 따라 산소와 질소의 투과도 계수는 약간 감소하였으며, 이러한 거동은 유리상 고분자막을 통한 기체의 투과에서 일반적으로 나타난다. 한편 용매로서 methylene chloride를 사용한 PSf막의 고분자 함량을 변화시켜 실험한 결과, 큰 차이를 나타내지 않았다.

산소 전극에서의 PSf막의 밀착 문제를 완화하고자 막의 유연성을 향상시키기 위해 가소제로서 TCP를 첨가하여 막을 제조하였으며, 가소제를 소량 첨가했을 때, 투과 특성에는 큰 영향을 미치지 않고, 막의 유연성이 증가됨을 알 수 있었다.

본 실험에서 제조한 PSf막의 산소 전극에서의 사용 가능성을 조사하기 위해 PSf막을 산소 전극에 설치하여 실험하였다.  $-0.3 \sim -1.0V$ 에서 전류의 변화가 plateau를 나타내었으며, 산소 분압과 전류의 상관계수가 0.99949로서 PSf막을 산소 전극에 적절하게 사용할 수 있으리라 생각된다.

**Abstract:** The ideal membranes for membrane-covered oxygen probes system should be selectively permeable for oxygen and chemically inert, and have good mechanical strength. Polysulfone(PSf) was selected to develop the membrane for membrane-covered oxygen electrodes system.

PSf membranes have properties such as good reproducibility, good mechanical strength, chemical inertness, and high heat resistance. PSf membranes were cast from polymer solution on the glass plate at constant temperature, and casting solvents used were tetrahydrofuran(THF), methylene chloride, and N-methyl-2-pyrrolidone(NMP). Tricresyl phosphate(TCP) as plasticizer was added to PSf to increase the softness of membrane. The permeation characteristics were observed for pure oxygen and nitrogen through pure PSf membranes by variable volume

method and membrane-covered electrode system.

The permeability coefficients of oxygen and nitrogen measured by variable volume method were slightly decreased with increasing of upstream pressure. The permeation properties of PSf membrane using methylene chloride as casting solvent were not affected by the PSf amount of polymer solution. The permeability coefficients of oxygen and nitrogen for PSf membrane containing TCP were very slightly lower than those for pure PSf membrane, but ideal separation factors were slightly higher. The flexibility of PSf membrane containing 2wt% TCP was better than that of pure PSf membrane. It was expected that this increase in flexibility would solve the difficulty of fixing the membrane to the cathode.

The membrane-covered oxygen probes system was composed of anode, cathode and electrolyte. The type of the anode was Ag/AgCl half-cell, that of cathode was Ag, and the electrolyte was 4N KCl solution. The result of sampled current voltametry for PSf membrane showed the plateau region at  $-0.3V \sim -1.0V$ . The correlation coefficient of oxygen partial pressure versus current for PSf membrane was relatively high, 0.99949. It was concluded that PSf membrane was the good candidate for the membrane-covered oxygen probes system.

## 1. 서 론

고분자막을 통한 기체의 투과도를 측정하는 방법은 다음의 세가지로 크게 분류할 수 있다. 첫 번째 방법은 막을 경계로 공급부에 일정압력을 유지하는 기체를 놓고, 일정 부피의 투과부를 진공상태로 만든 후 기체를 투과시키고, 시간에 따른 투과부의 압력증가율을 측정하여 투과도를 계산하는 방법이다(constant volume method). 이 방법은 장치의 진공도가 완전하게 유지되어야 하며, 압력센서의 높은 정밀도가 요구된다. 두 번째 방법은 상압으로 유지되는 투과부로 기체를 투과시키고, 투과부에 설치된 유량계를 사용해 투과된 기체의 양을 측정하는 방법이다(variable volume method). 이 방법은 첫 번째 방법에 비해 장치가 간단하고, 조작이 쉬우나 낮은 투과도를 가지는 막의 경우 재현성 있는 결과를 얻기 어렵다. 세 번째 방법은 전기화학적 방법에 의해 투과도를 측정하는 방법[1-4]으로서, 전해질을 사용하므로 물의 영향을 피할 수는 없지만, 1%미만의 물을 흡수하는 소수성 고분자의 경우 투과도의 변화를 무시할 수 있다[5]. 앞의 두 방법에 비해 실험오차가 적으므로 투과도의 미세한 변화도 안정적으로 측정할 수 있다. 그러나 전기화학적 방법으로는 압력에 따른 투과도의 변화를 관찰할 수 없다. 따라서 압력을 증가시키며 투과도를 측정하는 앞의 두 방법과 상호 보완적으로 이용되면 고분자막의 기체 투과도 측정에 있어 좋은 방법이 될 것이다.

전기화학적 방법에 의한 산소분석은 기체 상태의 산소를 분석하는 Hersch cell의 개발로 시작되었으

며, 그 후 Clark[6]에 의해 membrane-covered electrode가 개발되어 혈액속의 산소농도 측정, 폐수 처리, 생화학 분야 그리고 발효 등의 분야에서 이용되어 왔다[6, 7]. 용존산소의 측정은 환경보전을 위한 수질관리, 해양학, 임상의학, 생화학, 미생물학, 농업, 식품, 의학 등의 여러 분야의 연구에 있어서 기본적인 측정항목으로 그 활용범위가 대단히 넓다.

대부분의 화학적, 생물학적, 생화학적 반응에서 산소는 반응물의 농도에 비례하여 생산 또는 소비되는데, 이때 반응하는 정도를 직접 측정할 수 없는 경우가 대부분이므로 산소농도에 영향을 주는 반응물이나 산소 농도의 변화를 간접적으로 측정하게 된다. 이때 산소전극이 사용되며, 산소전극은 효소의 활동도, 돌연변이 유발성, 다양한 화학종의 발암성 물질의 유무를 조사하는데도 이용되어 왔다[8, 9]. 최근에는 효소전극의 주요 변환기(transducer)로 이용되면서 그 응용 범위가 확장되고 있으며, 이미 상용화된 glucose, alcohol, 그리고 BOD analyzer가 산소전극을 기반으로 하고 있다[10].

Membrane-covered electrode를 이용한 폴라로그 램(polarogram) 방법은 산소를 측정하는데 가장 보편적인 방법으로, 산소 탐침(oxygen probe)의 원리는 소위 효소 전극을 발전시키는데 이용되어 왔다. 효소전극은 산소와 실험하고자 하는 물질간의 효소반응에 기초를 둔 것으로, 다양한 물질의 선택적 측정을 위한 것이다. 센서에 응용되는 합성막은 산소에 대해 선택적인 투과를 해야 하며, 상대적으로 높은 산소 확산계수와 산소 이외의 다른 물질에 대해서는 낮은 투과도를 가져야 한다. 높은 산소확산계수는 반

응을 빠르게 하는 잇점이 있으며, 산소 이외의 다른 물질에 대한 낮은 투과도는 센서내의 전해질 물질을 유지보호하는 역할을 한다. 분리막이 산소전극에 이용될 경우 높은 산소 확산계수이외에도 적절한 기계적 강도, 열적 안정성 등이 요구된다. 현재 Teflon, polypropylene(PP), polystyrene(PS) 및 polyethylene(PE) 등이 산소전극용 막재질로서 가장 많이 쓰이고 있다. PP은 이산화탄소의 확산계수가 낮고, 물에 대한 투과도가 낮다는 장점을 갖고 있으며, PS은 유리 절연체에 밀착이 잘 이루어지므로 미세한 탐침에 주로 사용된다. 그러나, PP, PS 및 PE는 열에 약한 단점을 갖고 있어 고온의 열에도 잘 견딜 수 있는 Teflon이 산소전극에 주로 사용된다. 또한 Teflon은 다른 고분자에 비해 산소 투과도계수가 높고, 물에 대한 낮은 투과도를 가지고 있다[11]. Borkowski와 Johnson[12]은 50 $\mu$ m의 두께를 갖는 Teflon막을 사용하여 20~30회의 살균후에도 반응성이 변화하지 않았음을 보고하였다. 하지만 Teflon막은 효소 고정화가 용이하지 않다는 단점을 갖고 있다. 효소 고정화가 용이한 고분자막은 화학적으로 반응성이 좋아 효소 고정화 반응이 효소의 활동도를 감소시키지 않아야 하며, 또한 고분자막의 특성을 변화시키지 않아야 한다.

Polysulfone(PSf)은 상용성, 화학적 내구력, 높은 유리전이온도와 우수한 기체투과 특성을 갖는 고분자로 기체 분리용 분리막에 많이 응용되고 있으며[13], 또한 PSf자체의 우수한 기계적, 화학적 성질 때문에 막막의 지지층이나 한외여과막에 광범위하게 사용되어 왔다. 최근 PSf의 화학적 개질을 통하여 여러 분야에 응용하고자 하는 연구가 활발히 진행중인데, 친수성 기능기(functional group)를 치환시켜 기체 분리막이나 바이오 센서 등의 용도에 이용하고자 하는 연구가 활발히 진행중이다[14-17]. Guiver 등[18]은 리튬화 반응을 통하여 PSf에 카르복실기를 치환시킨 carboxylated polysulfone(CPSf)을 합성하여 친수성을 증가시키고, 막에 전하를 띄게 하였으며, 효소 및 그 이외의 생물학적으로 반응성이 있는 분자들의 고정화에 응용할 수 있다고 보고하였다.

본 실험은 산소전극에 적합한 높은 산소 확산계수를 갖고, 또한 효소 고정화가 용이한 막의 재질 선정 및 제조에 목표를 두고, 고분자로서 polysulfone(PSf)을 선정하고, 용매와 건조조건 등의 제막 조건을 달리하여 분리막을 제조하였다. 제조한 PSf막에 대해 산소의 투과특성을 가압법(또는 variable vol-

ume method)을 이용하여 측정하였다. 또한, 질소의 투과특성을 조사함으로써 산소이외의 원하지 않는 대상물에 대한 투과특성도 함께 검토해 보고자 하였다. 또한 PSf 막의 산소 전극에서의 사용 가능성을 검토하기 위하여 산소 전극을 이용한 전기 화학적 방법에 의해 PSf막의 산소투과 특성을 측정하였다. PSf막을 실제로 산소 전극에 사용할 경우 막의 유연성이 문제가 되는데, 이를 해결하기 위하여 가소제로서 tricresyl phosphate(TCP)를 첨가하여 막의 유연성을 증가시켜 보고자 하였다.

## 2. 이론적 고찰

### 2.1. 비다공성막을 통한 기체 투과과정

정상 상태에서 막을 통해 일정 농도차를 유지하는 기체의 일방향 흐름은 식 (1)의 Fick의 확산 제 1법칙에 의해 설명될 수 있다.

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (1)$$

이때 J는 확산 플럭스이며, D는 확산계수, C는 확산하는 물질의 농도, x는 확산거리를 나타낸다. 일반적인 경우, 확산계수 D는 농도의 함수이지만, 투과기체의 고분자 막에 대한 용해도가 낮을 때에는 농도에 무관하다. 막 내에서의 확산에 대한 저항만을 고려할 때, 막 두께 x=0에서의 농도 C<sub>1</sub>, x=L에서의 농도 C<sub>2</sub>를 경계조건으로 하여 적분하면, 다음의 식 (2)가 얻어진다.

$$J = D \frac{C_1 - C_2}{L} \quad (2)$$

Michaels와 Bixler[19]는 고분자 물질내에서의 투과 물질의 용해가 선형 등은 수축의 Henry의 법칙으로 설명되어질 수 있다고 밝혔다. 그러므로, 막의 양 계면에 존재하는 저항을 무시할 경우, 기체의 농도 C<sub>1</sub>과 C<sub>2</sub>는 식 (3)과 같이 각각 용해도 계수, S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>와 각 계면에서의 부분압, p<sub>1</sub>, p<sub>2</sub>의 곱으로 나타낼 수 있다.

$$C_1 = S p_1, \quad C_2 = S p_2 \quad (3)$$

식 (2)와 (3)을 결합하면 식 (4)가 얻어진다.

$$J = \frac{DS(p_1 - p_2)}{L} \quad (4)$$

한편 투과도 계수, P는 다음의 식 (5)와 같이 정의된다.

$$J = P \frac{p_1 - p_2}{L} \quad (5)$$

식 (4)와 (5)로부터 투과도 계수, P는 용해도 계수, S와 확산도 계수, D의 곱으로 나타낼 수 있다.

$$P = DS \quad (6)$$

이때, 투과도 계수, P를 주어진 시간 범위, t에서 투과면적, A를 통과한 기체의 양, Q로 나타내면 다음의 식 (7)과 같다.

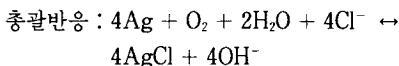
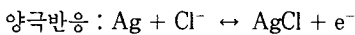
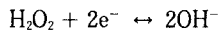
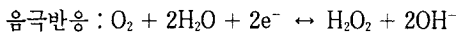
$$P = \frac{JL}{(p_1 - p_2)} = \frac{QL}{At(p_1 - p_2)} \quad (7)$$

기체 분리막으로서 고분자의 성능을 나타내는 인자로서 투과도와 함께 선택 투과도, 즉 분리인자의 결정이 필요하다. 이상 분리인자는 두 순수 기체의 투과도 계수의 비로서 계산되고, 이는 식 (6)의 투과도 계수의 정의로부터 확산 선택도와 용해 선택도의 곱으로 나타낼 수 있다.

$$\alpha_{ideal} = \frac{P_A}{P_B} = \frac{S_A D_A}{S_B D_B} \quad (8)$$

## 2.2. Membrane-covered electrode를 이용한 산소 측정

KCl을 전해질로 하여 Au나 Pt같은 noble metal electrode에  $-0.6 \sim -0.8V$ 의 전위를 Ag/AgCl 기준 전극에 대하여 가해주면 용존산소는 음극(cathode) 표면에서 전극반응에 의해 환원된다. 전극에서 진행되는 전기화학적 반응은 다음과 같다.



위의 전기화학적 반응을 voltage-current diagram에서 확인할 수 있는데, 이를 흔히 폴라로그래프(polarogram)이라 부른다. 전류는 초기에 음전위가 증가할수록 증가하고 이어 전류의 변화가 전위에 무관한 plateau region에 도달한다. 이 지점에서는 전극 표면에서의 산소의 환원속도가 충분히 빠르기 때문에

산소의 확산속도가 전체 반응속도를 제한한다. 이어 전극의 전위가 더 높아지면 전극표면에서는 물의 환원반응으로 전류는 다시 전위에 따라 증가하게 된다. 전극의 전위를 plateau region에 고정하고 산소의 분압에 따른 전류를 측정하면 전류는 산소의 분압에 비례하는 값을 나타낸다. 특히 산소의 확산 한계를 고분자막을 이용하여 걸어주면 전류는 막을 통한 산소의 물질전달에 의존한다. 이것이 membrane-covered electrode의 기본원리이다. 전극의 동작은 다음과 같은 몇가지 가정을 통하여 모델화할 수 있다.

1) 음극(cathode)은 잘 연마되어 있고 막과 전극 사이의 간격은 매우 작으므로 전해질 층은 무시할 수 있다.

2) 막과 액체계면에서 산소의 분압은 bulk liquid와 같다.

3) 산소는 음극(cathode)에 수직방향으로만 확산한다.

이러한 경계조건 아래 산소의 분압이 p에서  $p_0$ 로 변화했을 때 Fick의 제2법칙을 적용하면 다음과 같다.

$$\frac{dp}{dt} = D_m \frac{d^2p}{dx^2} \quad (9)$$

$$\text{초기조건 } p = 0 \text{ at } t = 0$$

$$\text{경계조건 } p = 0 \text{ at } x = 0$$

$$p = p_0 \text{ at } x = d_m$$

이때 p는 산소의 분압이며, x는 음극에서 표면까지의 거리,  $d_m$ 은 막의 두께를 나타낸다.  $D_m$ 은 막의 산소확산도를 나타낸다. 이 편미분 방정식의 해는 다음과 같다[20].

$$\frac{p}{p_0} = \frac{x}{d_m} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{n\pi} (-1)^n \sin \frac{n\pi x}{d_m} \exp(-n^2 \pi^2 D_m t / d_m^2) \quad (10)$$

이때 n은 산소 1 mol당 전자의 수이다.

## 3. 실험

### 3.1. Polysulfone(PSf)막의 제조

PSf막의 제조에 사용되는 용매에 대한 막의 특성 변화를 관찰하기 위해 고분자를 여러가지 용매(NMP, THF 및 methylene chloride)에 용해시켜 막을 제조

하였다. NMP와 THF를 용매로 사용한 경우, 고분자 용액내의 고분자 조성은 20 wt%로 하였으며, methylene chloride를 용매로 사용한 경우 고분자 함량에 따른 특성변화를 조사하기 위해, 고분자 조성을 5~20 wt%로 각각 달리하였다. 고분자 용액중의 용매의 증발을 억제하고, 용액의 기포를 없애주기 위해 24시간 동안 냉장실에 보관하였으며, 깨끗이 닦은 유리판위에 고분자 용액을 주형하고, 질소 분위기하에서 24시간 이상 건조한 후 진공하에서 하루 이상 보관하였다. 그리고 최종적으로 고온(155°C)에서 진공 건조하여 막을 제조하였다.

Polysulfone(PSf)막의 유연성을 증가시키기 위해 PSf를 methylene chloride에 용해한 고분자 용액에 가소제로서 tricresyl phosphate(TCP)를 첨가하였다. 이때 고분자 용액중의 TCP의 함량은 각각 2 wt%, 40 wt%, 50 wt%로 달리 하여 가소제 함량에 따른 막의 특성변화를 조사하였다. 가소제를 첨가한 고분자 용액의 주형 및 건조방법은 PSf막의 제조방법과 동일하게 하였다.

3.2. 가압법을 이용한 투과도 측정장치 및 방법

본 실험에 이용될 실험장치는 Fig. 1과 같다. 먼저 분리막을 투과 셀에 설치하고, 압력조절기와 압력계 이저를 이용하여 고압부의 압력을 일정하게 유지시켜 준다. 순수 산소와 질소는 기체 실린더로부터 압력 조절기로 조절되어 유입된 후, 압력계이저를 통해 일정한 압력으로 고정된다. 고압부로부터 유출된 기체는 막을 통과하여 상압상태의 투과부로 나오며, 투과된 기체의 양은 시간에 따른 투과부의 부피변화를 모세관내의 isopropanol의 상승속도로 측정하였다. 이때 투과도 계수는 다음과 같이 식 (12)를 사용하여 계산한다.  $d$ 는 모세관의 지름이며,  $h$ 는 기체가 모세관을 올라간 높이이다. 그리고  $p_1$ 와  $T$ 는 각각 투과부의 압력과 실험온도를 나타낸다.

$$P = \frac{J_s L}{p_1 - p_2} \tag{11}$$

$$J_s = \frac{\pi d^2}{4A} \left( \frac{273.15 p_h}{76T} \right) \left( \frac{dh}{dt} \right) \tag{12}$$

실험은 약 50~260 psig의 압력과 25°C의 온도에서 수행하였으며, 투과기체 양의 측정은 정상상태에 도달하도록 충분한 시간이 경과한 후에 수행하였다.

투과 셀은 316 스테인레스 스틸 재질의 상용 셀

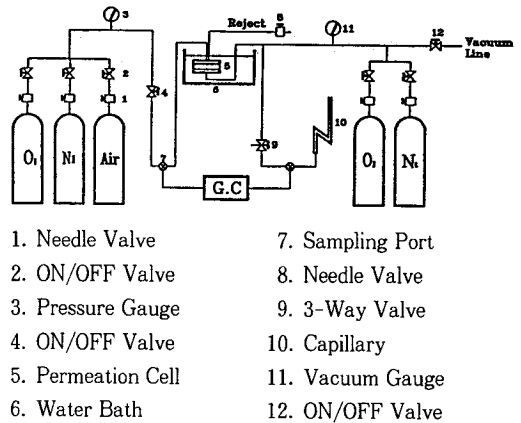


Fig. 1. The experimental apparatus for permeability measurement.

(Cat. No. xx45 04700, Millipore Co. USA)을 사용하였다. 투과 셀은 내부판(inlet plate)과 외부판(outlet plate)으로 구성되어 있으며, 막의 하단부에 막의 파손을 방지하기 위해 다공성 지지판을 설치하고, 셀의 내부판과 막 사이에 내부 O-링을, 외부판과 내부판 사이에는 외부 O-링을 각각 끼워 기체의 유출을 방지하였다. 유입된 기체가 투과하는 셀의 유효면적은 9.6cm<sup>2</sup>이다.

3.3. Membrane-covered electrode를 이용한 산소의 투과도 측정 장치 및 방법

Membrane-covered electrode를 이용한 산소의 투과도 측정장치는 Fig. 2와 같다. 일정한 온도가 유지

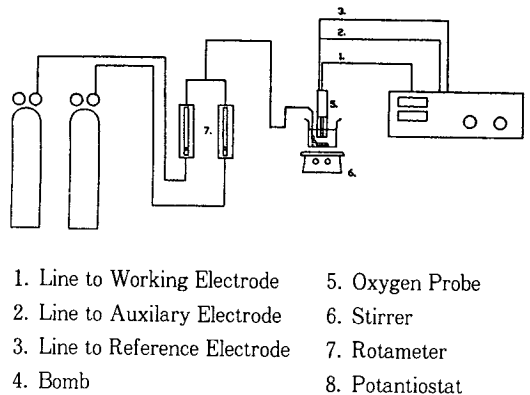


Fig. 2. The experimental apparatus for measuring oxygen by membrane-covered electrode.

되는 항온조에 전극을 설치하고, 두개의 정밀한 유량계(Manostat, 751-075)로 일정비의 산소와 질소의 혼합기체를 bubbling시켜주었다. 산소의 분압을 0~700 mmHg까지 변화시키면서 전류를 측정하였으며, 매 측정시 bubbling이 시작된 후 5분씩 대기하여 충분히 평형에 도달하도록 한 후에 기록하였다. 음극(cathode)과 양극(anode)간의 전위차를 유지시켜주기 위하여 potentiostat(지상기전, P-100)을 사용하였다. Potentiostat의 기준전극 단자와 보조전극 단자를 함께 양극에 연결하고 작용전극 단자를 음극에 연결하였다. 산소분압-전류 실험은 음극의 전위를 -0.8V로 고정된 조건에서 산소분압에 따른 전류를 정상상태에 도달하였을 때 기록하였다.

실험에 사용된 전극은 Fig. 3과 같으며, 전극에 따라 다양한 형태의 양극이 있지만 본 실험에서는 0.5 mm 은선을 코일형태로 제작하였다. 이렇게 제작한 양극을 엮다리모로 분리한 500 ml의 H형태의 셀의 한쪽에 설치하고, 다른 한쪽에는 4cm<sup>2</sup>의 은판을 설치한 후 약 10분간 20 mA/cm<sup>2</sup>의 전류를 흘려 AgCl을 침착시켰다. 균일하게 코팅된 전극을 얻으려면 전극의 표면처리가 중요하므로 No.2000에서 No.6000까지의 사포로 매끄럽게 연마하여 사용하였다. 음극은 은(Ag)을 직경 4 mm의 디스크형태로 가공하여 아크릴 튜브에 고정시켰다. 전극의 내부 전해질로는 4N KCl을 AgCl로 포화시킨 용액을 사용하였다.

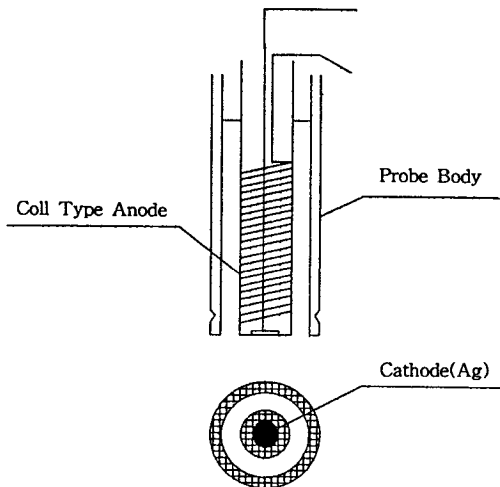


Fig. 3. The schematic diagram of laboratory made electrode.

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1. 분리막의 제조

본 실험에서는 PSf의 용매와 고분자 함량을 변화시켜가며 막을 제조하여 용매와 고분자 함량에 따른 PSf막의 특성변화를 조사하였다. 주형한 막은 질소 분위기하에서 건조한 후, 진공오븐에서 승온 건조하였다. 먼저 용매로서 NMP를 사용한 경우, NMP의 끓는점이 높기 때문에 대기중에서 잘 건조되지 않았으며, 따라서 용매치환법에 의해 건조한 결과, 재현성있는 막을 제조하기가 어려웠다. THF 및 methylene chloride를 용매로서 사용한 경우, 비교적 표면이 깨끗하고 고른 막을 얻을 수 있었다. 한편 methylene chloride를 용매로 사용하고, 고분자 함량을 5~20 wt%로 변화시키며 PSf막을 제조한 결과, 고분자 함량이 5 wt%에서는 고분자 용액 자체가 너무 묽어 주형(casting)이 용이하지 않았다. 또한 20 wt%인 경우 제조된 막의 표면이 거칠어 역시 분리막이나 산소전극용 막으로 사용되기에는 부적합한 것으로 생각된다. 반면 고분자 함량이 10 wt% 및 15 wt%의 경우에는 비교적 표면이 깨끗하며, 무색의 투명하고 재현성있는 막을 제조할 수 있었다. DSC(differential scanning calorimeter)분석에 의한 유리전이온도는 methylene chloride를 용매로 사용한 경우, 고분자 함량이 10 wt%, 15 wt%일 때, 각각 189.5°C, 190.4°C였고, 밀도는 두 경우 모두 1.240 g/cm<sup>3</sup>이었다.

Maeda 등[21]이 가소제로 tricresyl phosphate (TCP)를 첨가한 경우 고분자 용액중 TCP함량이 10 wt%, 20 wt%일 때 투과도가 감소하다가 30 wt%일 때 다시 증가하는 현상을 보인다고 보고한 것으로부터, 산소의 투과도 계수를 증가시키기 위해 그 이상의 가소제를 첨가하여 고분자막의 투과도를 측정해 보고자 하였으며, 먼저 고분자 용액중의 TCP의 함량을 40 wt%와 50 wt%로 하여 각각 막을 제조하였다. TCP함량이 50 wt%일 때 고분자가 완전히 용해되지 않았으며, 40 wt%의 TCP를 첨가할 경우, 고분자가 용해는 되지만 주형한 고분자 용액이 건조되지 않았다. 따라서, 가소제를 매우 소량 첨가하였을 때는 투과도에 큰 영향을 미치지 않을 것으로 생각되어, TCP함량이 2 wt%인 고분자막을 제조하여 투과도 변화를 관찰하였다. DSC 분석결과, 막의 Tg는 116.84°C였다. 막 제조시, 막의 Tg와 비슷한 온도인 110°C에서 진공건조한 결과 막이 수축되는 현상을

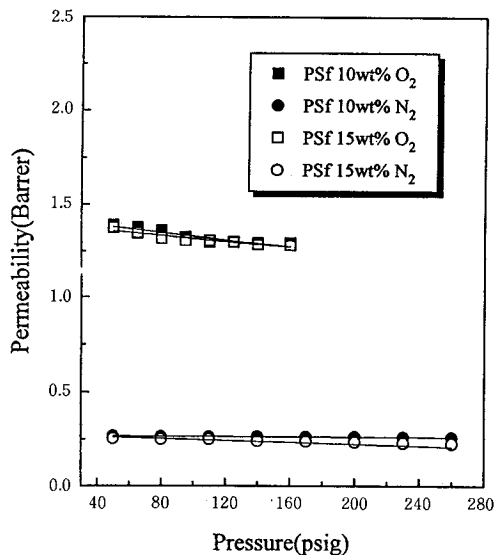


Fig. 4. The permeability coefficients for oxygen and nitrogen in PSf membranes at 25°C.

The casting solvent was methylene chloride, and the PSf contents in polymer solution were 10wt% and 15wt%.

나타내어 질소분위기하에서만 건조하였다.

#### 4.2. Polysulfone막의 산소와 질소의 투과 특성

막 제조 결과 methylene chloride로 제조된 PSf막이 재현성이 가장 우수하여, 이 막을 통한 산소와 질소의 투과특성을 가압법을 이용하여 측정하였다. 고분자의 함량이 각각 10 wt%와 15 wt%인 막의 산소와 질소의 투과도 계수 및 이상 분리인자의 변화를 Fig. 4와 5에 나타내었다. 공급부의 압력이 증가함에 따라 산소와 질소의 투과도 계수는 약간 감소하였는데, 이는 유리상 고분자막을 통한 산소와 질소 투과에 있어 일반적으로 나타나는 현상이라고 볼 수 있다. Vieth와 Sladek[22]은 미세 불균일 매개체에서의 두 가지 수작 중 확산종의 수작은 Henry의 법칙을 따르고, 미세공에 수작된 분자는 완전히 고정되어 확산 플럭스에는 영향을 미치지 않는 비선형 Langmuir 수작을 일으킨다는 dual sorption model을 발표하였으며, Koros 등[23]은 Langmuir mode에 수작된 화학종도 부분적으로 이동도를 갖는다는 dual mobility model을 발표하였다. Dual mobility model에 의하면, 유리상 고분자막을 통한 기체의 투

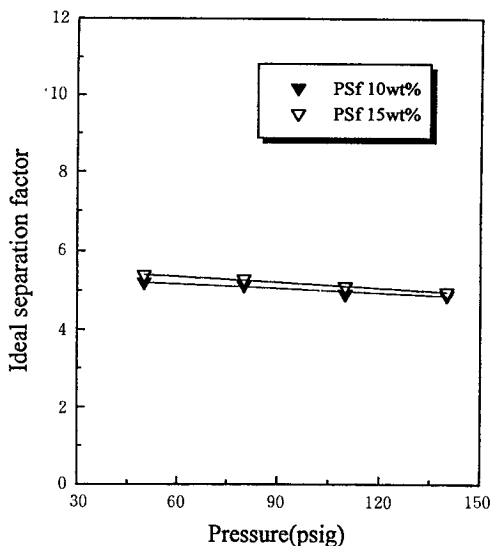


Fig. 5. The ideal separation factors for oxygen and nitrogen in PSf membranes at 25°C.

The casting solvent was methylene chloride, and the PSf contents in polymer solution were 10wt% and 15wt%.

과도 계수는 압력에 따라 감소하거나 일정한 경향을 나타낸다. 본 실험에서 기체의 투과도 계수가 고압부에 비해 저압부에서 조금 높은 것은 Henry mode에 부가된 약간의 Langmuir mode의 영향으로 해석할 수 있고, 반면 고압부에서는 Langmuir mode에 의한 확산이 일어날 자리가 포화되어 저압부에 비해 투과도 계수가 감소한다고 생각할 수 있다.

Mchattie 등[24-25]은 PSf막을 통한 산소와 질소의 투과 실험에서, 2기압의 압력을 가했을 때, 산소의 투과도 계수는 1.4 Barrer, 산소와 질소의 이상분리인자는 5.6의 결과를 발표하였다. 이 결과를 본 실험 결과와 비교해 볼때, 유사한 값을 가짐을 알 수 있으며, 약간의 차이는 막 제조 조건 및 실험장치 등의 차이에 비롯된 것이라 생각된다. 고분자 함량이 10 wt%일 때와 15 wt%일 때, 투과 거동은 유사한 경향을 보였으며, 실험 압력범위에서의 분리 특성과 투과 특성 또한 큰 차이를 나타내지 않았다.

Methylene chloride를 용매로 사용하고, 고분자 함량을 10 wt%로 하여 제조한 PSf막을 대상으로 산소전극에서의 사용여부를 검토하기 위하여 산소전극을 이용한 투과도 측정 실험을 행하였다. 또한, 현재

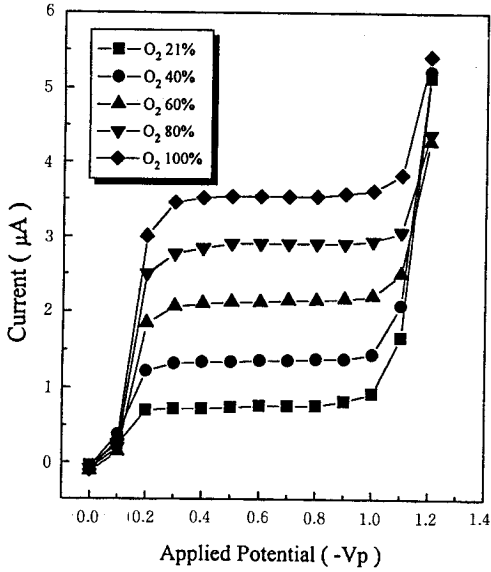


Fig. 6. The voltamogram of laboratory-made electrode with PSf membrane.

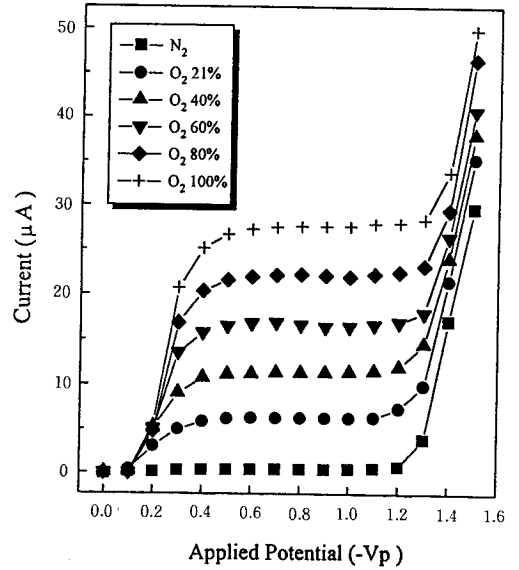


Fig. 8. The voltamogram of laboratory-made electrode with Teflon membrane.

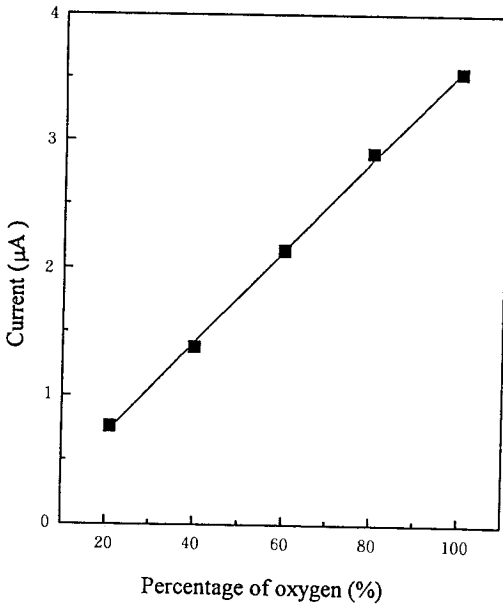


Fig. 7. The linearity of laboratory-made electrode with PSf membrane.

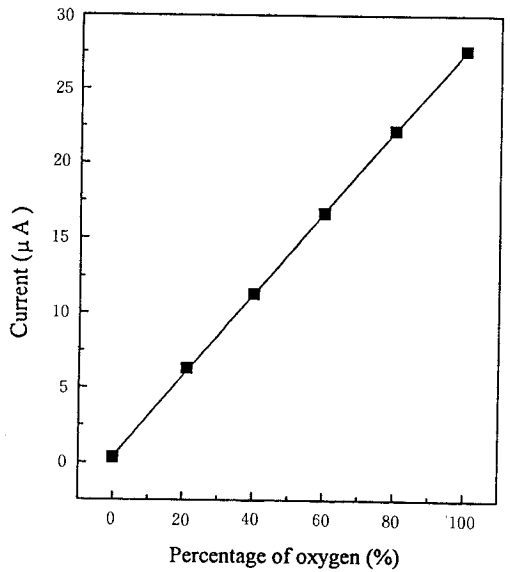


Fig. 9. The linearity of laboratory-made electrode with Teflon membrane.

주로 사용되고 있는 Teflon(DuPont)에 대하여도 같은 실험을 하여 그 결과를 비교해 보았다. Fig. 6과 7은 각각 PSf막을 사용한 산소전극의 voltarogram

과 산소분압에 따른 전류의 변화를 나타내며, Fig. 8과 9는 Teflon막을 사용한 산소전극의 결과를 나타낸다. 실험은 먼저 순수 질소를 이용하여 산소분압이 0 mmHg인 상태를 만들고, 산소의 비율을 조절하여



700 mmHg의 산소분압까지 실험하였다. 흐르는 전류는 막을 투과하는 산소의 양이므로 정상상태전류 ( $I_s$ )와 산소분압( $p_s$ )을 도시한 후 최소자승법을 이용하여 산소분압 범위내의 평균 투과도 계수를 구할 수 있었다. 그 결과 PSf막은 0.965 Barrer, Teflon은 4.607 Barrer의 투과도 계수를 얻었다. 전기화학적 방법에 의해 측정된 산소의 투과도 계수와 가압법에 의한 투과도 계수간에 약 20% 정도의 차이를 보이지만, 실험 장치와 방법에 따라 투과도 계수값이 다르게 얻어짐을 알 수 있다. 전위를 0.1V씩 변화시키면서 sampled current voltametry를 하였을때 Teflon은 -0.6~-1.2V에서 plateau를 나타내었고, PSf은 -0.3~-1.0V에서 plateau를 나타내었다. 이처럼 PSf이 먼저 plateau를 나타내는 것은 PSf이 Teflon보다 산소에 대한 낮은 투과도를 가지므로 전극이 환원될 수 있는 양만큼 제한적으로 투과시키는 결과로 생각되며, 반면 음전위가 1.0V 이상에서 전위는 산소를 환원시키기에 충분하지만 산소가 적게 공급되므로 전기분해 효과로 인하여 전류가 갑자기 증가하는 것으로 생각된다. 제작된 전극은 산소 분압과 선형적 관계를 나타내었으며, Teflon막을 사용했을 경우는 0.99996, PSf막의 경우는 0.99949의 상관계수를 얻을 수 있었다. PSf막의 경우 선형도가 Teflon의 경우에 비해 약간 낮은 결과를 나타내었는데, 이는 PSf막이 유연성이 부족하여 음극표면에 잘 부착되지 못한 결과로 생각된다. 그러나 PSf막도 산소분압과 전류와의 비교적 높은 상관계수로 보아 산소전극에 적절하게 사용될 수 있으리라 생각되며, 고분자 구조상 효소 고정화가 어려운 Teflon의 단점을 보완할 수 있다는 장점을 가지고 있다.

PSf막의 유연성을 증가시키기 위하여 TCP를 2 wt% 첨가한 PSf막의 투과도 계수와 이상분리인자를 가압법을 이용하여 측정하였으며, 이 결과를 Fig. 10과 11에 나타내었다. 그림에서 점선은 가소제가 포함되지 않은 막의 결과를 나타낸다. 가소제를 첨가한 막은 순수 PSf막의 경우에 비해 실험압력범위에서 약간 낮은 산소 투과도를 나타내었으며, 이상분리인자는 약간 높은 값을 가졌다. 그러나 가소제 첨가에 투과 특성의 변화는 그리 크지 않으며, 가소제를 소량 첨가하는 것이 막의 투과 특성에는 큰 영향을 미치지 않으면서 유연성을 증가시키기 위한 적절한 방법이라고 생각된다. 그리고 막의 유연성 증가는 순수한 PSf막을 산소전극에 사용할 때 문제점이 되는

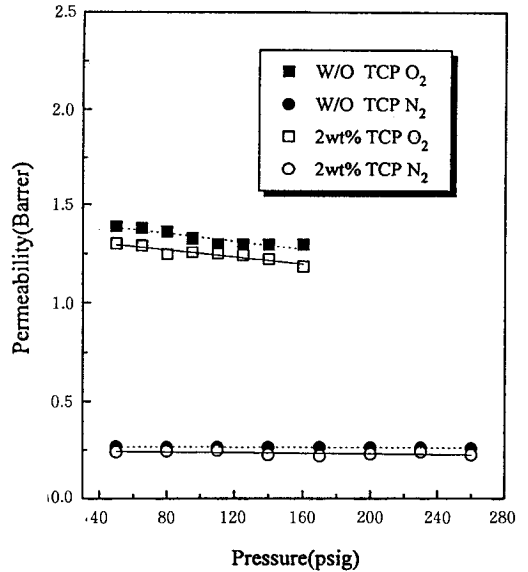


Fig. 10. The permeability coefficients for oxygen and nitrogen in PSf membranes containing TCP 2wt% at 25°C.

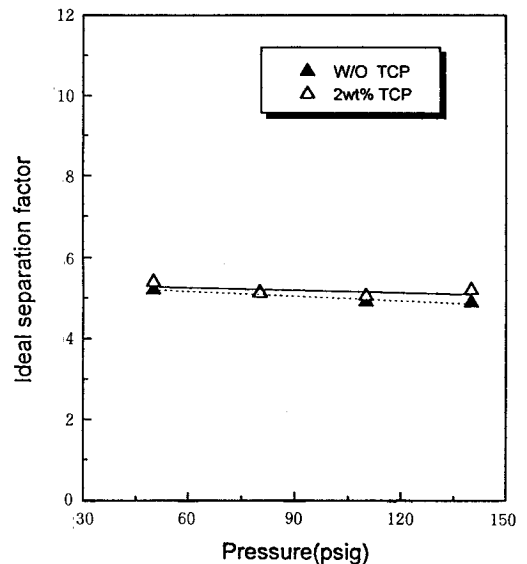


Fig. 11. The ideal separation factors for oxygen and nitrogen in PSf membranes containing TCP 2wt% at 25°C.

음극표면의 밀착문제를 어느정도 해결할 수 있으리라 생각된다.

## 5. 결 론

PSf막 제조시 methylene chloride를 용매로 사용하였을 때 막의 채현성이 가장 우수하였으며, 막 중의 고분자 함량을 각각 10 wt%와 15 wt%로 했을 때, 기체의 투과특성과 거동은 비슷하였다. Methylene chloride를 용매로 사용하고, 고분자 함량이 10 wt%인 PSf막을 통한 산소의 투과도 계수를 가압법과 전기화학적 방법에 의해 측정된 결과, 가압법으로부터 측정된 산소의 투과도 계수가 약 20% 높은 값을 가졌으며, 실험장치와 방법에 따라 투과도 계수가 다르게 측정됨을 알 수 있다.

PSf막을 산소전극용 막으로 사용하여 전극실험을 수행한 결과,  $-0.3 \sim -1.0V$ 에서 전류의 변화가 plateau를 나타내었으며, 산소분압과 전류와의 상관계수가 비교적 높은 0.99949로서 산소전극에 적절하게 사용할 수 있으리라 생각된다. PSf막에 가소제로서 2 wt%의 TCP를 첨가한 경우, 투과 특성에는 큰 영향을 미치지 않으면서 막의 유연성은 증가하였으며, PSf막을 산소전극에 사용할 때 문제점이 되는 음극 표면의 밀착물질을 어느정도 해결할 수 있으리라 생각된다.

## 감 사

본 연구는 한국 과학 재단의 특정 연구 과제(93-0400-09-01-3)에 의하여 수행되었음을 감사드립니다.

## Nomenclature

- A : permeation area [ $cm^2$ ]  
 C : sorbed concentration [ $cm^3(STP)/cm^3$ ]  
 D : diffusion coefficient [ $cm^2/sec$ ]  
 J : diffusion flux [ $cm^3(STP)/cm^2 sec$ ]  
 L : membrane thickness [ $cm$ ]  
 P : permeability coefficient [Barrer= $cm^3(STP) cm / cm^2 s cmHg$ ]  
 $p_b$  : barometric pressure [ $cmHg$ ]  
 Q : permeated amount [ $cm^3(STP)$ ]  
 S : solubility coefficient [ $cm^3(STP)/cm^3 cmHg$ ]  
 T : temperature [ $K$ ]  
 t : time [ $sec$ ]

## 참 고 문 헌

1. S. Aiba, M. Ohashi, and S. Y. Huang, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **7**, 497 (1968).
2. S. Aiba and S. Y. Huang, *Chem. Eng. Sci.*, **24**, 1149(1969).
3. A. Berkenbosch, *Acta Physiol. Pharmacol. Neerl.*, **14**, 300(1967).
4. M. F. Refojo and F. L. Leong, *J. Membrane Sci.*, **4**, 415(1979).
5. L. Nicodemo, A. Marcone, T. Monetta, G. Mensitieri, and F. Bellucci, *J. Membrane Sci.*, **70**, 207(1992).
6. L. C. Clark, *Trans. Am. Soc. Artif. Intern. Organs.*, **2**, 41(1956).
7. T. J. Kim, *Korean. J. Biotechnol. Bioeng.*, **4**, 150 (1989).
8. M. Gronow, *Trends in Biochem. Sci.*, **9**, 336 (1984).
9. L. Danielsson, in *Comprehensive Biotechnology*, **4**, 395(1977).
10. M. A. Krysteva and S. R. Blagov, *J. Appl. Biochemistry*, **6**, 367(1984).
11. V. Linek, V. Vacek, and J. Sinkule, "Measurement of Oxygen by Membrane-Covered probes," John Wiley & Sons, New York(1988).
12. J. D. Borkowski and M. J. Johnson, *Biotechnol. Bioeng.*, **9**, 435(1967).
13. J. M. S Henis and M. K. Tripodi, *Sep. Sci. Tech.* **15**, 1059(1980).
14. A. Noshay, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 1885(1976).
15. D. W. Brown and R. E. Rowry, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Edn.*, **17**, 1039(1979).
16. B. C. Johnson and C. Trans, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Edn.*, **22**, 721(1984).
17. P. J. Chuldzinski and A. P. Fickett, *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.*, **12**, 276(1971).
18. M. D. Guiver, J. W. Apsimon, and O. Kutowy, U. S. Patent 4,797,457(1989).
19. A. S. Michaels and H. J. Bixler : *J. Polym. Sci.*, **50**, 413(1961).
20. J. Crank, "The mathematics of diffusion", Clar-

- endon Press, Oxford, (1975).
21. Y. Maeda and D. R. Paul, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **25**, 957 (1987).
  22. W. R. Vieth and K. J. Sladek, *J. Coll. Sci.*, **20**, 1014(1965).
  23. D. R. Paul and W. J. Koros, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **14**, 675 (1976).
  24. J. C. Mchattie, W. J. Koros and D. R. Paul, *Polymer*, **32**, 840(1991).
  25. J. C. Mchattie, W. J. Koros, and D. R. Paul, *Polymer*, **32**, 2618(1991).
  26. S. S. Choong, W. Y. Wayne, W. Y. Law, and W. K. Teo, *Proceedings of the third Asia-Pacific Biochemical Engineering Conference*, June 13-15 352(1994).