

의료용 산소부화막

신 의 기

1. 서 언

막에 의해 혼합기체를 분리한다는 것은 어떠한 현상일까?

막의 기능은 물질의 격리와 투과 또는 수송에 있다. 이것을 선택적으로 행하는 것이 분리이다. 분리는 막기능중 첫번째로 들 수 있는 기능이다. 그러나 분리할 수 있다고 하는 것은 각 기체의 막투과 속도에 차이가 있다는 것 밖에 되지 않는다. 또 분리성능이 좋은 막이란 절대적인 막투과 속도가 크고, 상대적인 각 기체의 투과속도의 차이가 큰 막을 의미한다. 이 투과속도를 알기 위해서는 기체의 막투과 기구를 어느 정도 알 필요가 있다.

고분자막에 의한 기체의 분리에는 용해도계수, 확산계수의 인자가 관여하지만, 고분자-물, 고분자-유기증기기에 나타나는 농도의존성, 두께의존성이 거의 나타나지 않는 간단한 계이다. 따라서 폴리디메틸실록산(실리콘 고무)막을 제외하면 고분자만으로 이루어진 막에서는 어떤 기체의 투과성이 큰 막은 다른 기체에 대해서도 투과성이 큰 막이다. 이것은 고분자막의 투과영역이 무정형의 영역에 한정되고, 기체의 용해도계수, 확산계수의 비가 거의 일정하기 때문이다. 특정한 기체에 대한 용해도계수는 고분자막의 종류가 달라져도 큰 차이는 없고, 이 경우 확산계수의 차이에 의존한다. 요컨대, 산소를 잘 투과하는 막은 질소도 잘 투과하고, 그 투과계수비는 거의 일정하다. 그런데도 분리해야 할 혼합기체의 성질에 따라서 그것에 적합한 고분자막을 선택해야 하는 것은 말할 필요도 없다. 더욱이 고분자막을 개질하기도 하고, 새롭게 합성하기도 한다.

분리되는 혼합기체는 아래와 같이 4가지 형태로 나누어진다.

- 1) 산소와 질소의 혼합가스로 대표되는 혼합기체중 각 성분기체의 성질이나 분자의 크기가 유사한 혼합기체
- 2) 분자직경이 작은 수소, 헬륨과 분자직경이 큰 기체와의 혼합기체
- 3) 이산화황, 이산화탄소, 암모니아, 염소 등의 응축성 기체와 산소, 질소, 메탄, 일산화탄소 등의 응축되기 어려운 기체와의 혼합기체
- 4) 착체형성성이 있는 기체와 착체형성성이 없는 기체와의 혼합기체

천식만성기관지염, 폐기종 등 여러 가지 호흡기 질환에 시달리는 사람은 지역에 따라 다르긴 하지만, 대략 인구의 0.04~0.25%정도이며 미국에서는 25~50만명이라고 추정되고 있고, 우리나라에서도 2~3만명은 될 것으로 생각된다. 이러한 사람들의 대부분은 통원 또는 입원하여 산소흡입치료를 받고 있다. 또, 미숙아, 노령자, 중증환자의 간호에도 산소공급은 필요하다. 또한 격심한 운동으로 인한 피로의 회복에도 산소흡입의 효과가 인정되고 있다.

이러한 경우에 쓰이는 산소는 농도 약 40% 정도인 소위 산소부화공기(酸素富化空氣)인데, 예전에는 산소 밤(bomb)에 들어있는 순(純)산소를 적당히 희석하여 사용했다. 그러나 이와 같은 방법을 쓰면 산소 밤의 운반, 교환, 보수, 취급에 시간 및 인력이 필요할 뿐 아니라, 밤 자체가 고압 산소이기 때문에 위험성도 있었다. 또 밤 속의 순산소는 수분이 들어있지 않기 때문에, 그대로는 흡입용으로 이용할 수 없다. 이와 같은 여러

Oxygen Enrichment Membrane for Medical Equipments / Ick Gy Shin

태광산업(주) 기술연구소 첨단재료연구실 선임연구원, (680-100) 울산광역시 남구 선암동 221, Phone: 052) 279-3673, Fax: 052)279-3699, e-mail: igshin21@kornet.net

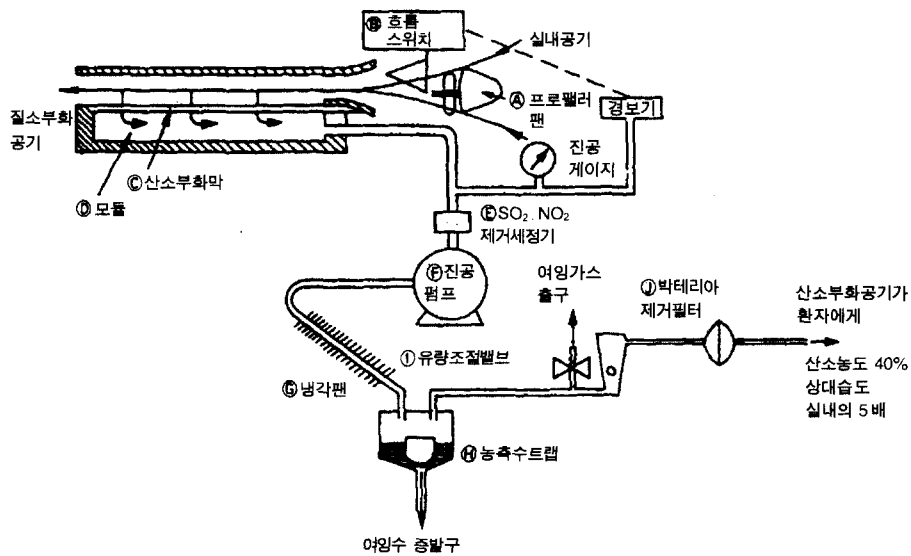


Figure 1. 막법의료용 산소부화장치의 기능.

가지 제약으로 인하여, 가벼운 증상의 환자라도 집에서 요양하기 곤란하여 산소공급설비를 갖춘 병원을 찾아가야하기 때문에 보다 취급이 간편하고 재택요양도 가능하게 하는 장치로 개발된 것이 막법의료용 산소부화장치이다.

2. 의료용 산소부화막의 용도와 장치

산소부화막에는 다음과 같은 용도가 있다.

- 1) 연소용 산소부화공기의 제조장치 : 연소로에 산소부화 공기를 이용하면 열효율이 높아지고, 단시간에 고온이 얻어지며, 에너지 절약효과가 크다. 지금까지 연료로 이용되지 않던 저품질의 석탄도 에너지원으로서 이용할 수 있게 된다. 심랭법(深冷法)으로 제조된 산소와 같이 100%의 농도를 막법으로 얻는 것은 유리한 방법이 아니고, 30~40%의 산소부화공기를 연소에 이용한다.
- 2) 의료용 산소부화공기의 제조장치 : 천식 등의 호흡질환의 환자에는 40%의 산소농도의 산소부화 공기가 유효하고, 매번 4~8 l의 양으로 충분하다.
- 3) 발효계에 있어서의 산소, 이산화탄소의 선택투과장치 : 발효조를 완전히 밀폐시스템으로

행했을 때, 산소, 이산화탄소의 농도제어에 이 종류의 막을 이용한다.

- 4) 연료탱크에의 산소부화공기의 제조장치 : 공기보다 산소가 선택적으로 투과하는 것은 잔류가스가 질소부화공기로 된다. 항공기의 연료계통에 질소부화공기를 충전하여 연료계통의 감압방지를 도모한다.

- 5) 기타 : 폐부전환자의 치료용으로부터 영구 매립형의 인공폐용의 막이나 폐액처리용에 이용하는 활성오니법에 붙어넣는 산소부화공기 제조용 막으로 응용이 있다.

분리막을 이용한 의료용 산소부화장치는 간단히 말하면, 산소를 보다 투과시키기 쉬운 막을 거쳐 진공펌프로 공기를 끌어들이어 공급하는 매커니즘으로 되어있다. 그리고 보통 성인의 호흡속도(약 6 l/min)로 치료하기에 필요 충분한 산소농도(약 40%) 및 적당한 습도를 지닌 산소부화공기를 얻을 수 있고, 또 유해가스 성분이나 박테리아는 제거되도록 설계되어 있다. Figure 1에 막법 의료용 산소부화장치의 개략도를 나타내었다.

이 장치는 캐스터를 부착함으로써 운반할 수 있고 전원도 보통 가정용 100 V 또는 220 V를 사용할 수 있게 되어 있으며, 산소를 보다 투과

시킴이 쉬운 막[Ⓞ]을 거쳐 진공펌프[Ⓡ]로 공기를 끌어들이고, 보통 성인의 호흡속도로 치료에 필요하고 충분한 농도와 적절한 습도를 가진 산소부화공기를 공급한다.

또한 이 장치는 스위치 하나만 누르면 바로 기능이 작동하고 안전하면서 소음도 적고 소비전력도 적기 때문에 밤(bomb)법에 비해 3분의 1에서 4분의 1 비용이면 된다는 등 몇 가지 이점이 있다.

이 장치의 구성은 핵심을 이루는 분리막 모듈(평막형), 진공펌프, 1차쪽의 공기를 보내는 팬, 습도조정을 위한 트랩, SO₂, NO₂를 제거하는 세정기, 박테리아 제거기 및 스위치, 경보기 등의 전기계로 이루어져 있다. 이 장치는 미국 제너럴일렉트릭사가 처음으로 발명한 것인데, 현재로는 여러 선진공업국에서도 제작하여 의료, 스포츠분야에서 시장개척에 노력하고 있다.

3. 분자를 투과하는 기능기와 막구조

기능성이란 말에는 다양한 해석이 있다. 기능성 막의 기능성은 외력을 선택하기도 하고 변환하기도 하는 능력으로 생각된다. 기능성 막의 기능인자에는 어떠한 것이 있는가? 또 그것을 지탱하는 매체에 요구되는 성질에 대해서 생각해 보자.

물질을 중성물질로 한정하지 않고 이온을 포함하는 전체의 저분자 물질로 확장하여 생각하지만, 우선 물질을 수송하는 막의 방법에 대해서 생각해 보자. 그러기 위해서는 합성화학이 천연물을 합성하고 싶다고 하는 원점으로부터 출발하여 발전한 것처럼 막의 수송을 생체, 특히 동물의 막에 대해서 아는 것이 중요하다.

수송에는 다음 6개의 형태가 있는 것으로 알려져 있다.

- 1) 농도구배에 의한 수송
- 2) 전위차에 의한 수송
- 3) 능동수송
- 4) 교환에 의한 수송
- 5) 벌크플로우(괴상흐름에 의한 수송)
- 6) 식작용에 의한 수송

우리가 대상으로 하고 있는 수송막은 고체상태의 합성고분자막이든지 아니면 액체막이다. 6)의 식작용에 의한 수송은 마치 아메바가 물질에 접촉했을 때, 이것을 몸에 포함한 것처럼 막내부로 둘러싸서 거뒀듯이, 막의 반대쪽으로 방출하는 방법으로, 막 자체가 고점도이고, 자기복원성을 가지고 있지 않으면 이 형태의 수송은 행할 수 없기 때문에 여기서는 제외한다. 2), 3) 그리고 4)에서는 수송되는 물질은 주로 이온이 대상이 된다. 따라서 중성분자인 기체, 증기, 용질이 대상으로 되는 막수송의 형태로서는 1) 농도구배에 의한 수송, 5) 벌크플로우에 의한 수송이 남는다. 벌크플로우에 의한 수송이라는 것은 수용액으로부터 물이 막을 수송할 때, 용질도 물과 함께 투과하는 경우로, 이 때 막에는 수압이나 침투압이 가해지고 있다. 그러나 막이 치밀하면 이 형태에 의한 수송현상은 일어나기 어렵다. 이와 같이 생각하면 기체, 증기, 용질의 막수송은 농도구배에 의한 수송에 한정되는 것으로 된다.

농도구배에 의한 막수송, 이 표현에는 약간의 모호성이 있다. 이 때문에 막에 의한 물질 분리의 기구를 생각할 때, 혼란을 초래하는 것이 많기 때문에 보다 단순한 범위 내에서 생각해 보기로 한다. 농도구배, 즉 어느 거리(dx)를 두고 있는 두점에서의 물질의 농도가 다를 때 두점간의 농도차를 dC로 했을 때, 농도구배는 (1) 식과 같다.

$$\text{농도구배} = \frac{dC}{dx} \tag{1}$$

막을 개입시켜 수용액중의 어느 용질의 농도차라고 할 경우에는 농도구배라고 하는 표현이 이해하기 쉽다. 막을 개입시켜 막 양측 물질의 농도차는 간접적으로 혹은 현상적으로는 막 투과속도에 관계하지만, 막내부를 물질이 이동하기 위한 구동력으로서의 농도구배는 막내부의 두점간의 농도차이다. 이 막내부의 농도구배에 의한 물질의 이동을 확산이라고 부른다. 여기서는 피크의 제1 법칙이 성립하고, 이것이 기본으로 되어 투과속도가 일정하게 되어 있는 상태를 정상상태(Figure 2)라고 부른다.

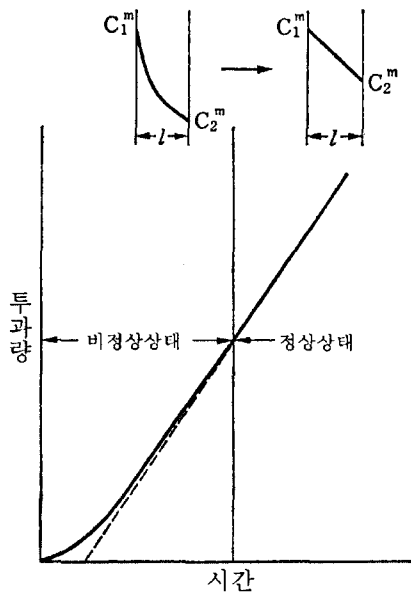


Figure 2. 막내부의 농도구배와 정상상태.

$$R = -D \frac{dC}{dx} \quad (2)$$

단, R은 투과속도, D는 확산계수

이 때 막의 농도구배는 막내의 위치에 따르지 않고 일정하게 되어 있다. 다시 말해서 막 내측의 계면에서의 농도의 차를 막두께로 나눈 값이 농도구배이다. 막의 양계면에서의 농도를 C_1^m, C_2^m 으로서 표시하면 (3)식과 같다.

$$\text{막부의 농도구배(정상상태)} = \frac{C_1^m - C_2^m}{l} \quad (3)$$

단, l은 막 두께

막의 계면에서의 농도를 결정하는 것은 분자와 막을 구성하는 고분자의 친화성이다. 이것에 의해 생긴 막내의 농도구배에 막을 가로지르는 물질의 이동량은 비례한다. 이 비례정수를 확산계수라 부른다.

막을 횡단하는 물질의 이동속도 =

$$D \frac{C_1^m - C_2^m}{l} \quad (4)$$

막수송이란 막을 가로지르는 물질의 이동을 의미하고, 물리화학적으로는 막투과가 일반적으로 이용되고 있다.

용액중의 용질의 막투과 원리는 기체·증기의 막투과 원리와 같다고 생각해도 좋다. 그러나 그 복잡성은 상당히 다르다. 용매가 관여하고 있기 때문이다. 여기서는 막구조를 기체에 대하여 생각해 보기로 한다.

3.1. 기체투과막

막투과 기구에는 크게 나누어 두가지가 있다. 다시 말해서, Figure 3에 나타낸 것처럼 매크로한 의미에서 공극이 존재하는(50 Å 이상) 다공질막의 투과와 마이크로한 의미에서 공극이 존재하는(50 Å 이하 : 고분자 쇠가 열진동에 의해 통계적으로 공극이 존재하는) 비다공질막의 투과기구로 나눌 수 있다.

1) 다공질막

막의 공경(r)과 기체분자의 평균자유경로(λ)의 관계가 $r/\lambda > 5$ 의 경우 기체분자끼리의 충돌은 벽에 기체분자가 충돌하는 확률보다 크고, 흐름성은 점성흐름이 지배적으로 된다. 막투과 속도는 프와

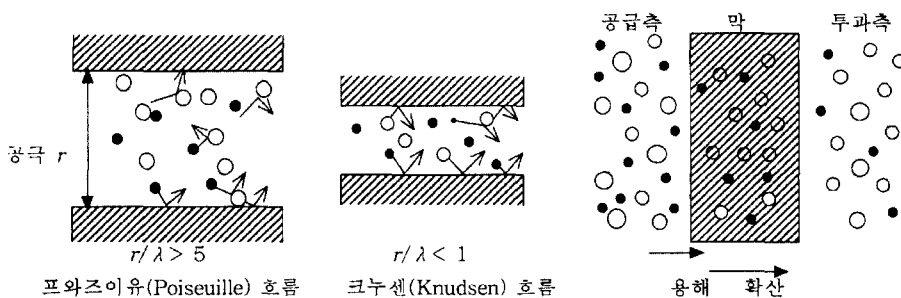


Figure 3. 기체의 막투과기구(λ: 기체의 평균 자유경로).

즈이유(Poiseuille)흐름이 지배적으로 되고, 점도에 반비례한다. 그러나, 기체분자는 전체로서 일정방향으로 흐르기 때문에 기체분리는 불가능하다. $r/\lambda < 1$ 로 되면 벽에 충돌하는 확률이 크게 되고, 크누센(Knudsen)흐름이 지배적으로 된다. 막투과속도는 막 양측의 분압차에 비례하고, 기체분자의 분자량의 평방근에 반비례한다. 수소와 이산화탄소의 투과속도비는 $\sqrt{M_{CO_2} = 44/M_{H_2} = 2} = 4.69$ 로 되어 분리가 가능하게 된다. 또 이 투과속도는 막의 재질에 영향을 받지 않는다.

2) 비다공질 막

이 경우 막은 액체로 된 것처럼 작용한다. 다시 말하면 기체는 막내에 용해되어 막내를 확산하고, 막으로부터 탈착하는 삼단계로 설명되고 있다. 기체의 막투과계수는 용해도계수와 확산계수의 곱으로 표시된다.

$$(기체투과계수) = (용해도계수) \times (막내 확산계수) / (유효막두께)$$

따라서 기체의 용해도계수, 확산계수에 차이가 존재한다면 분리가 가능하게 된다.

3) 분리가 가능한 계

이와 같은 차이를 이용하면 다음에 나타낸 세개의 계의 분리가 가능하게 된다. ① 헬륨, 수소와 같은 분자지름이 작은 기체를 포함한 계로, 이들이 막내를 확산하기 쉬운 것을 이용하는 경우, ② 탄산가스나 아황산가스와 같은 응집성이 높은 기체가 막내에 높은 용해도를 나타내는 것을 이용하는 경우, ③ 기타, 용해도계수 또는 막내 확산의 곱, 즉 투과계수에 얼마 안 되는 차이가 존재하는 경우이다.

분압이 다른 기체가 막을 경계로 있을 때, 분압이 높은 쪽으로부터 낮은 쪽으로 기체는 투과한다. 기체는 우선 막의 표면에 흡착하고, 바로 막을 구성하는 고분자 세그먼트 사이로 침투한다. 이 현상을 기체의 용해라 한다. 이 현상은 예를 들면, 산소가 물에 용해되는 현상과 같다. 따라서 기체의 분압과 고분자 막의 계면의 기체농도와와의 사이에는 헨리의 법칙이 성립한다고 생각해도 좋다.

$$C^m = Sp \tag{5}$$

단, S는 용해도계수
p는 기체의 분압

이와 같이하여 고농도측의 C_1^m 이 형성된다. 똑같이 투과측(Figure 2의 우측)에서도 투과된 기체에 의한 분압과의 사이에 (5)식이 성립하고, 저농도측의 C_2^m 이 형성된다.

C_1^m, C_2^m 대신에 각각 Sp_1, Sp_2 를 (3)식에 대입함으로써 (6)식이 얻어진다.

$$q = \frac{DS(p_1 - p_2)}{l} \tag{6}$$

$$q = \frac{P(p_1 - p_2)}{l} \tag{7}$$

단, P는 기체투과계수

(7)식으로부터 막을 사이로 해서 분압차가 존재하고, 막에 기체의 투과성이 있을 때, 기체투과량은 압력차에 비례하고, 막의 두께에 반비례하며, 그 비례정수가 기체투과계수인 것을 이해할 수 있다. (7)식은 단위시간, 단위면적당의 기체투과량 q를 나타내고 있다. 또 기체투과계수는 (8)식과 동등한 것으로부터

$$P = D \cdot S \tag{8}$$

이 농도구배의 형성에 기여하는 기체와 막을 구성하는 고분자 사이의 친화성이 관련된 기체용해도계수와 농도구배를 구동력으로 했을 때의 막내의 이동속도인 확산계수의 곱인 것을 알 수 있다. 이것이 투과와 확산의 차이이다. 투과량은 정상상태에서 면적 A, 시간 t에 비례하는 것으로부터 (9)식이 얻어진다.

$$Q = \frac{P(p_1 - p_2)At}{l} \tag{9}$$

3.2. 확산성과 막구조

기체투과막의 막재료의 기체투과성을 평가하기 위해서는 기체투과계수를 비교하는 것이 좋다. 기체투과계수는 고분자막, 기체의 종류, 온도에 의해 변한다. 25°C에서 산소의 투과계수가 작

Table 1. 고분자재료와 기체투과성

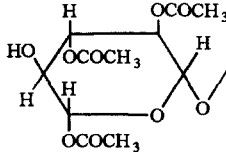
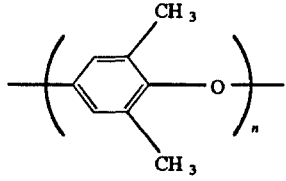
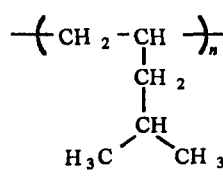
고 분 자	화 학 구 조	투 과 계 수*1	
		$P_{O_2} \times 10^{10}$	$P_{CO_2} \times 10^{10}$
폴리아크릴로니트릴	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CN}}{\text{CH}} \right)_n$	0.0003	0.0018
폴리염화비닐리덴	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\overset{\text{Cl}}{\text{C}}} \right)_n$	0.0053	0.029
폴리에틸렌테레프탈레이트	$\left(\text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{C}_6\text{H}_4 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} \right)_n$	0.035	0.17
나일론 6	$\left(\text{NH} - \left(\text{CH}_2 \right)_5 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} \right)_n$	0.038	0.16
폴리염화비닐(무가소)	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right)_n$	0.045	0.16
폴리에틸렌 (고밀도, $d=0.964$)	$\left(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right)_n$	0.40	1.80
초산셀룰로오스(무가소)		0.80	2.40
부틸고무 (폴리이소부틸렌)	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_n$	1.30	5.18
폴리카르보나이트	$\left(\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} \right)_n$	1.40	8.0
폴리프로필렌($d=0.907$)	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right)_n$	2.20	9.2
폴리스티렌	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right)_n$	2.63	10.5

Table 1. Continued

고 분 자	화 학 구 조	투 과 계 수*1	
		$P_{O_2} \times 10^{10}$	$P_{CO_2} \times 10^{10}$
폴리에틸렌 (저밀도, $d=0.922$)	$\left(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right)_n$	2.90	28.0
네오프렌 (폴리클로로프렌)	$\left(\text{CH}_2 - \overset{\text{Cl}}{\text{C}} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right)_n$	4.0	25.8
폴리테트라플루오르에틸렌	$\left(\text{CF}_2 - \text{CF}_2 \right)_n$	4.9	12.7
폴리(2,6-디메틸페닐렌옥사이드)		15.8	75.7
천연고무	$\left(\text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right)_n$	23.3	153
폴리(4-메틸펜텐-1)		32.3	92.6
폴리디메틸실록산	$\left(\overset{\text{CH}_3}{\text{Si}} - \text{O} \right)_n$	605	3240

*1단위: $\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$

은 순서대로 고분자의 화학구조를 Table 1에 나타냈다.

Table 1과 같이 기체를 산소에 한정하여 고분자막의 투과계수를 비교하는 것은 투과계수 인자의 하나인 확산계수를 비교하는 것과 같은 의미를 가진다. 투과계수의 다른 인자인 용해도계수는 Table 1과 같이 투과계수가 10^{-14} 에서 10^{-8} 로 크게 변화하여도 기껏해야 한자리수정도 밖에 변하지 않기 때문이다.

투과계수와 막의 화학구조를 대비해 보면, 다음을 알 수 있다. 수산기나 니트릴기와 같은 극

성기를 가지는 막의 투과계수는 작고, 또 폴리염화비닐리덴, 폴리염화비닐과 같은 염소함유고분자와 폴리에틸렌을 비교해 보면 염소와 같이 입체적으로 큰 기가 도입됨에 따라 투과계수가 작게 되는 것을 알 수 있다. 유사한 화학구조를 가지는 폴리에틸렌에서도 고밀도 폴리에틸렌은 저밀도 폴리에틸렌보다 작다. 또 같은 탄화수소인 폴리부타디엔이나 천연고무보다 저밀도 폴리에틸렌쪽이 투과계수는 작다. 폴리디메틸실록산은 알려져 있는 고분자막 중에서 투과계수가 가장 크다.

기체분자와 같이 분자직경이 반데발스직경이고, 기체의 점성으로부터 측정된 값이라 할지라도 10^{-1} nm이다. 고분자막을 구성하는 고분자쇄의 간격도 1 nm 이하의 공극(세공)이 있다고 추정되고 있다. 따라서 이 고분자쇄는 단량체 수개가 온도에 따라 열진동을 반복하고 있다. 이 수개의 단량체 단위의 고분자쇄를 고분자세그먼트라 부른다.

Figure 4는 폴리에틸렌을 예로하여 고분자세그먼트의 운동을 나타낸 것이다. (1)→(3), (3)→(5)와 같이 열진동을 반복하고, 그것에 의해 공극(세공)은 끊임없이 생성되기도 하고 폐쇄되기도 한다. 농도구배를 성립시키고 있는 기체의 분자는 고농도측에서 저농도측으로 향하고, 이 세공을 통해서 확산해 가고, 따라서 기체투과성 중의 확산성은 고분자의 막구조 중 이 세공의 생성 용이성 및 크기에 당연히 관계하고 있다. 수산화나 나트륨기를 도입하면 분자간 상호작용이 증가하여 Figure 4의 열진동을 감소시킨다. Figure 5의 (a)에서는 수소결합에 의해 Figure 4의 분자사이의 치밀하게 되고, (1)→(2)→(3)과 같은 과정에서의 세공의 생성은 극히 어렵게 된다. 또 나트륨기도 그 강한 전자흡인성에 의해 폴리비닐알콜과 같은 거동을 나타낸다. 폴리염화비닐리덴, 폴리염화비닐에서는 염소라고 하는 큰

치환기 때문에 세공의 생성도 곤란하다. 가령 세공이 생성한다고 할지라도, 이 치환기가 방해가 되어 기체분자는 확산되기 어렵게 될 것이다. 이외에 꽤 강한 수소결합을 형성하는 카르복실기를 가지는 폴리아크릴산 막에서도 당연히 낮은 투과계수를 나타낸다.

화학구조가 거의 같고 밀도가 다른 고밀도 폴리에틸렌의 기체투과계수의 차이는 고분자막의 결정화도로 설명 가능하다. 막의 내부에서 고분자쇄가 규칙적으로 배향하기도 하고, 굽어져 겹쳐 있는 라멜라구조를 형성하고 있는 경우에는 고분자는 부분적으로 결정화되어 있고, 이 결정영역은 Figure 4와 같은 진동에 기인한 기공의 형성이 불가능하고, 헬륨과 같은 작은 기체분자라 하여도 이 영역을 통한 확산은 일어나지 않는다. 요컨대 Figure 4와 같은 열진동에 의한 기공의 생성은 결정성 고분자에서는 무정형(비결정영역)으로 한정되어 있는 것이다. 극성기의 도입에 의해 고분자는 결정화하기 쉽게 된다. 폴리염화비닐리덴은 결정성 고분자이기도 하다. 그러나 결정화하지 않아도 기공의 생성이 방해받게 된다면 확산계수, 따라서 투과계수는 작게되므로 막에 있어서 극성을 가지는 관능기의 효과는 크다고 알려져 있다. 결정화도는 X선 회절에 의한 분석에 의해 구해지지만, 극성의 크기를 수치적으로 나타내는 것은 어

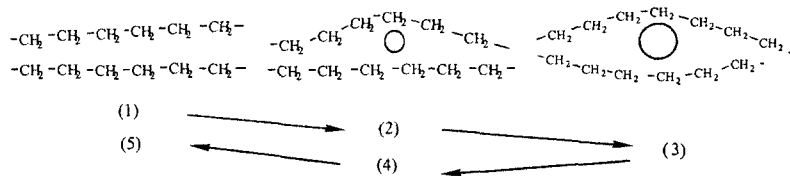


Figure 4. 고분자 세그먼트의 열진동과 공극의 생성.

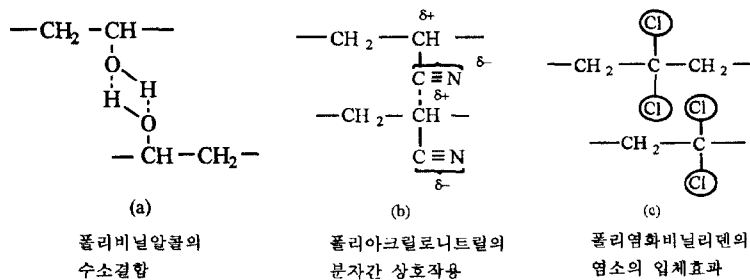


Figure 5. 고분자 분자간 상호작용 및 치환기의 입체효과.

렵다. 그러나 극성기의 도입에 의해 Figure 5와 같은 고분자간의 상호작용이 있다면, 고분자간에는 응집력이 작용하고 있게 된다. 여기서, 분자간 응집에너지밀도(cohesive energy density; CED)를 고려하여, 이 평방근을 극성의 척도로 한다. 이것은 옛날에는 Small에 의해 제창된 것이고, 대표적인 고분자의 CED^{1/2}를 도시하면 Figure 6과 같이 된다.

고분자의 극성, 결정성을 양좌표로 하고, 이 위에 산소의 30 °C에 있어서의 투과계수를 도시하면 Figure 7과 같다.

관능기의 종류가 기체의 투과계수에 크게 영향을 미치는 다른 예는 지금까지 서술해 온 비닐계 고분자 또는 축합계 고분자주쇄의 구조와

같이 무질서 혹은 직선적으로 늘어나는 것이 아니라, α-헬릭스 구조를 가지고 있는 폴리(α-아민산) 막이다. α-헬릭스 구조는 Figure 8에 나타난 것처럼 구조단위인 아민산 3.6개를 주기로 하여 나선구조로부터 동일방향으로 측쇄가 헬릭스의 바깥으로 돌출해 있다. 따라서, 측쇄 R만이 열진동을 한다고 생각된다. 측쇄 R의 화학구조와 20 °C에 있어서의 산소의 투과계수를 Table 2에 나타냈다. Table 2의 폴리(α-아민산)의 예로부터 측쇄인 관능기의 영향을 이해할 수가 있다. 관능기의 화학구조의 크기는 PLL로부터 Ply-Z에 따라 크게 되어 있다. α-헬릭스의 간극이 어느 정도 결정되어 있다고 하면, 이 사이에 돌출하고 있는 측쇄가 크게 되면 간격이 묻혀 가는 것처럼 생각된다. X선 회절의 결과 측정된 α-헬릭스로부터 된 단위구조의 거리로

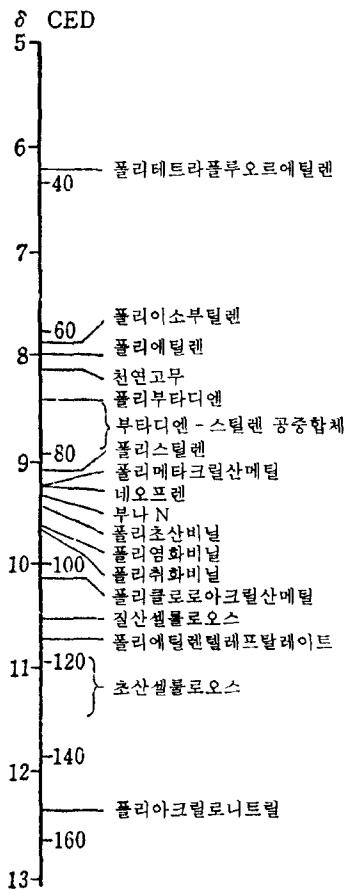


Figure 6. 고분자의 분자간 응집에너지밀도(CED) 및 용해도 파라미터(δ).

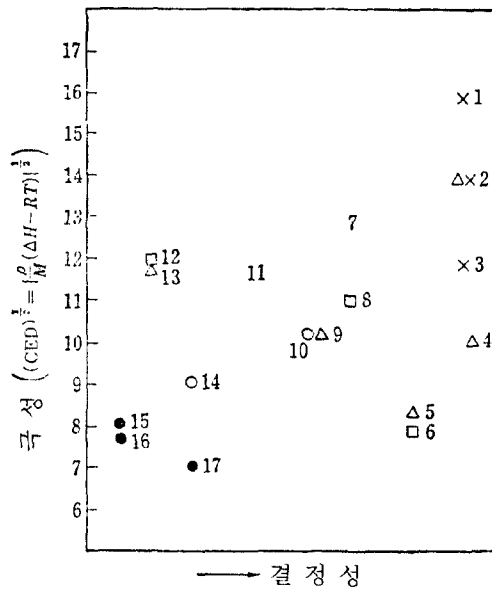


Figure 7. 고분자의 극성·결정성과 기체투과성. 1: 폴리아크릴로니트릴, 2: 66 나일론, 3: 사란, 4: 폴리에틸렌테레프탈레이트, 5: Kel F, 6: 폴리에틸렌, 7: 8 나일론, 8: 셀룰로오스아세테이트, 9: 폴리염화비닐, 10: 에틸셀룰로오스, 11: 질산셀룰로오스, 12: 폴리아민, 13: 폴리메타크릴레이트, 14: 폴리스티렌, 15: 헤비야 GR-S, 16: 폴리이소부틸렌, 17: 실리콘고무 산소의 투과계수 (cc(STP) cmcm⁻²·sec⁻¹·cmHg⁻¹) 30 °C: (×) 10⁻¹², (△) 10⁻¹¹, (□) 10⁻¹⁰, (○) 10⁻⁹, (●) 10⁻⁸.

Table 2. 폴리(α -아민산)막의 기체투과성

폴리(α -아민산)	$P^* \times 10^{10}$			화 학 구 조
	O ₂	N ₂	H ₂	
PLL 폴리(L-로이신)	8.61	2.87	54.1	$\begin{array}{c} \text{---CO---CH---NH---} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$
PMLG 폴리(γ -메틸-L-글루타마이트)	0.81	0.23	6.10	$\begin{array}{c} \text{---CO---CH---NH---} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CO} \\ \\ \text{O---CH}_3 \end{array}$
PMt 폴리(L-메티오닌)	0.41	0.09	3.04	$\begin{array}{c} \text{---CO---CH---NH---} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
PBLG 폴리(γ -벤질-L-글루타마이트)	0.28	0.06	2.42	$\begin{array}{c} \text{---CO---CH---NH---} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CO} \\ \\ \text{O---CH}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
PLy-Z 폴리(카르보벤조옥시-L-리딘)	0.02	0.003	0.43	$\begin{array}{c} \text{---CO---CH---NH---} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{NH} \\ \\ \text{CO} \\ \\ \text{O---CH}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
PG 폴리(L-글루타민산)	0.0006	0.0001	0.12	$\begin{array}{c} \text{---CO---CH---NH---} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CO} \\ \\ \text{OH} \end{array}$

* P^* : 기체투과계수, $\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$, 20 °C

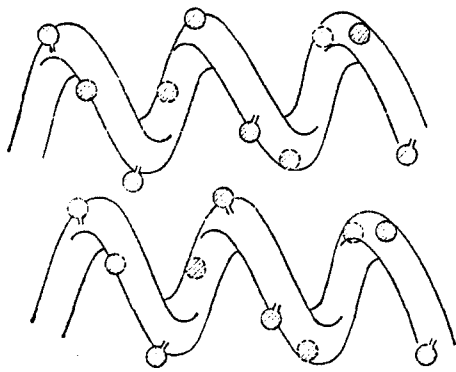


Figure 8. 간략화한 폴리(α-아민산)의 헬릭스구조와 측쇄의 위치, ○: 측쇄.

부터 계산된 밀도는 PMLG보다 PBLG쪽이 크다. PBLG의 경우, 헬릭스 간극은 PMLG보다 넓게 되어 있다. 그러나 관능기의 크기와 인접한 벤젠환의 중첩(스토킹) 효과에 의해 이 관능기의 열진동이 제어되고 있는 부분의 비율이 높게 되어 있다. 그리고 이 영역은 전술한 결정영역과 같이 기체가 확산하기 어렵다고 생각된다. 이 계에서는 PLL과 함께 치환기의 크기에서는 작은 폴리글루타민산막이 PLL과 비교하여 4자리수 만큼이나 산소투과계수가 작은 것은 카르복실기의 수소결합에 의한 헬릭스간극의 치밀함에 의한 것이다.

이와 같은 기체의 확산을 제어하는 관능기의 정반대인 것이 폴리디메틸폴리실록산의 구조단위(-Si(CH₃)₂-O-)이다. -Si-O-의 회전 에너지는 거의 0이고, 또 주쇄도 불활성인 메틸기가 고분자사슬그먼트의 접근을 방해하고, 막전체가 상당히 공극이 많은 무정형영역을 형성하고 있다고 생각된다. 폴리디메틸실록산막의 산소의 투과계수는 고체에서 비다공질막이면서 물만으로 막이 형성됨으로써 계산된 투과계수 9.8×10⁻⁹(20 °C)보다 더욱 크다. 이것으로부터도 이 구조가 투과속도가 큰 기체투과막을 형성하고 있는 것을 이해할 수 있다.

3.3. 기체의 용해도와 막구조

막내에서 기체의 이동속도를 결정하는 막구조는 기체투과막을 선택하는 중요한 하나의 인자

이지만, 달리 막의 계면에 있어서 기체의 농도구배를 크게 하는 용해도계수와 관능기 혹은 막구조가 있다. 이것은 용해도계수가 큰 기체를 분리하는 경우에 유용하다. 물에 대하여 기체의 용해도계수가 다른 것처럼, 어떤 고분자막에 대해서도 기체의 용해도계수는 다르다. 기체뿐만 아니라 증기도 포함하고, 광범위하게 연구되고 있는 천연고무막에 대해서 용해도계수를 투과속도와 함께 Table 3에 나타냈다.

이들 기체, 증기의 천연고무막에 대한 용해도계수(25 °C)를 그 비점 및 임계온도로 도시하면 Figure 9가 얻어진다. 이와 같은 관계는 다소 차이가 있어도, 다른 고분자 막에 대해서도 성립하는 관계이다. 기체분자 사이즈가 큰 이산화탄소나 유기증기의 투과계수가 큰 것은 용해도계수가 크기 때문이다. 천연고무는 무극성의 고분자막이지만, 이것에 특정의 기체에 대하여 용해도가 높은 물질을 첨가하기도 하고, 관능기를 도입하면 그 기체의 선택투과성이 증대하여 분리막의 기능이 우수한 막으로 하는 것이 가능하다.

폴리(불화비닐리덴)막은 그 자체로도 질소보다 이산화황쪽이 투과계수가 크지만, 이것에 이산화황에 대하여 용해도가 큰 슬폰을 첨가함으로써 더욱 이산화황만의 선택투과를 크게 하는 것이 가능하다. 슬포란은 다음과 같은 화학구조

Table 3. 천연고무에 대한 기체, 증기의 용해도계수와 투과계수

기체 · 증기	용해도계수 S×10 ³		투과계수 P×10 ¹⁰	
	25 °C	50 °C	25 °C	50 °C
헬륨	0.145	0.184	31.2	68.8
수소	0.487	0.539	49.2	119.5
산소	1.47	1.32	23.3	61.8
질소	0.723	0.75	8.05	25.5
이산화탄소	11.8	8.28	131	291
메탄	3.29	3.03	28.9	84.2
아세틸렌	21.3	15.8	102	257
에탄	-	18.4	-	190.8
프로판	-	55.3	-	329

S: cm³(STP)cm⁻³ · cmHg⁻¹ P: cm³(STP)cm · cm² · s⁻¹ · cmHg⁻¹

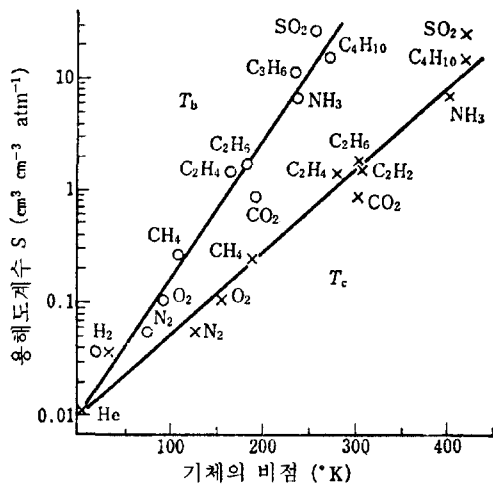
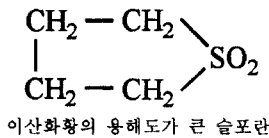


Figure 9. 천연고무에 대한 기체의 비점과 용해도계수(25 °C) (Tb: 비점, Tc: 임계온도).

를 가지고, 슬포란 1g당 이산화황 0.65g이 용해되는 것으로 알려져 있다.



이것은 슬포란의 구조중의 SO₂가 이산화황과 유사하기 때문일 것이다. 고분자막은 로이신과 메티오닌의 공중합체막이고, 메티오닌의 조성비가 증가하면 이산화탄소의 투과계수비가 증대하는 것도 같은 이유이다. 슬포란과 같이 특징의 기체에 대하여 용해도계수가 높은 물질을 첨가하여 기체의 투과성을 크게 하는 기구는 일종의 촉진수송이라고 생각해도 좋다. 막에 관능기의 도입이 곤란한 경우에는 그 관능기를 가진 저분자를 첨가하는 예는 몇가지 알려져 있다.

4. 산소부화막과 운전조건

앞 절에서 서술한 바와 같이 막법산소부화장치의 핵심을 이루는 기술은 막 모듈이 중심이다. 특히, 고성능의 산소선택투과막을 개발하는 것이 필수적인 기술과제가 된다.

공기중에서 산소를 선택투과하여 농축할 경우

에는 분자량이 비슷한 산소(분자량32, 분자지름 2.9Å)와 질소(분자량 28, 분자지름 3.2Å)를 분리시키지 않으면 안된다. 그렇기 때문에 원래 선택분리성이 낮은 다공질막을 사용하는 것은 거의 고려되지 않고, 전적으로 비다공질막이 대상이 되고 있다.

(8)식과 (9)식으로부터 비다공질막에 있어서의 기체의 투과속도 Q(cm³/s)를 다시 나타내보면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$Q = [S \times D \times (p_1 - p_2) \times A] / d$$

S는 용해도계수(cm³/cm³ · cmHg), D는 확산계수(cm²/s)이고 p₁ 및 p₂는 각각 1차쪽 및 2차쪽의 당해 기체분자의 분압(cmHg), A는 막면적(cm²), 그리고 d는 막두께(cm)이다.

여기서 공기로부터의 산소(O₂)와 질소(N₂)의 분리농축을 생각할 경우 각 분자의 투과속도(Q_{O₂} 및 Q_{N₂})는 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned}
 Q_{O_2} &= [P_{O_2} \times (p_{1,O_2} - p_{2,O_2}) \times A] / d \\
 Q_{N_2} &= [P_{N_2} \times (p_{1,N_2} - p_{2,N_2}) \times A] / d
 \end{aligned}$$

따라서, 그 속도의 비, 즉 선택성은 다음의 식과 같이 된다.

$$\begin{aligned}
 Q_{O_2} / Q_{N_2} &= (P_{O_2} / P_{N_2}) \\
 &\times (p_{1,O_2} - p_{2,O_2}) / (p_{1,N_2} - p_{2,N_2})
 \end{aligned}$$

이 식에서 투과기체 속의 산소/질소의 농도비는 반드시 막소재 고유의 특성값(P_{O₂}/P_{N₂})만으로 결정되는 것이 아니라, 조작조건 p_{1,O₂}(1 - p_{2,O₂}/p_{1,O₂}) / p_{1,N₂}(1 - p_{2,N₂}/p_{1,N₂})에 의해서도 좌우된다는 것을 알 수 있다. 즉, 2차쪽의 감압도(感壓度)를 높여, p_{2,O₂}/p_{1,O₂} 및 p_{2,N₂}/p_{1,N₂}를 영으로 접근시키면, Q_{O₂}/Q_{N₂}는 막소재의 고유값 P_{O₂}/P_{N₂}에 접근한다. 그러나, 2차쪽의 압력이 유한한 값인 한, 그 영향은 Q_{O₂}/Q_{N₂}에 반영된다. 이렇게 얻어지는 2차쪽 산소부화공기의 산소농도를 세로축으로 잡아 그려 보면 Figure 10과 같이 된다.

통상적인 운동조건에서는 고진공은 전력 비용 면에서 불리하기 때문에 채택되지 않아, p₂/p₁은

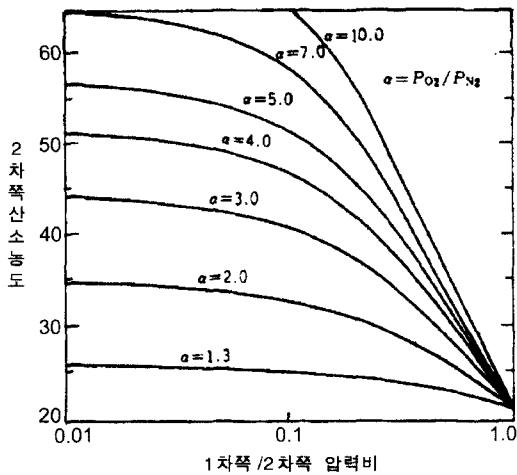


Figure 10. 1차쪽/2차쪽 압력비와 산소농도의 관계.

커보아야 0.2~0.4이다.

여기에서 분리막의 산소/질소투과계수비 $\alpha = P_{O_2}/P_{N_2}$ 는 적어도 3.0정도는 필요하다. 또 이때의 단위막면적당 산소부화공기의 투과속도도 큰 문제가 된다. 즉, 면적당 투과속도 F 가 너무 작으면, 소요되는 장치능력(6 l/min)의 산소부화공기 공급속도를 충족시키기 위해 크고 많은 막모듈이 필요하게 된다. 그 결과, 장치전체의 대형화를 초래하여 애써 개발한 막법의 이점을 잃게 된다.

투과기체속의 산소/질소의 농도비는 막소재 고유의 특성값 뿐만 아니라 조작조건에 따라서도 좌우된다는 것을 알 수 있다. Table 4에 막법의 의료용 산소부화막 장치의 사양예를 나타내었다.

Table 4에 나타낸 장치의 경우 필요한 산소투과속도를 계산해 보면 다음과 같이 된다.

$$F_{O_2} = [0.4 \times Q_{40}] / [A \times (p_{1,O_2} - p_{2,O_2})]$$

(cm³/cm²·s·cmHg)

Q_{40} 은 40% 산소부화공기의 공급속도(cm³/s)이고, A 는 막모듈면적(cm²)이다. 이 경우,

$$Q_{40} = 6 \times 10^3 / 60 = 100 \text{ (cm}^3/\text{s)}$$

$$A = 28 \times 60 \times 22 \approx 3\text{만}7\text{천 (cm}^2)$$

$$p_{1,O_2} = 0.2 \times 76 = 15.2 \text{ (cmHg)}$$

$$p_{2,O_2} = 0.4 \times p_2 \text{ (cmHg)}$$

이기 때문에, 결국

Table 4. 막법 의료용 산소부화막 장치의 사양예

전원	AC 100 V 50/60 Hz
소비전력	170/160 W
막재질	불소계 폴리머
산소농도	40% 이상
유량	0~6 l/min 이상
습도	약 80%~90%
소음	37/38 dB
안정될 때까지의 시간	약 15초
치수	가로 360 mm × 깊이 380 mm × 높이 830 mm
중량	약 50 kg

$F_{O_2} = 0.4 \times 100 / [37000 \times (15.2 - 0.4 p_2)]$ 가 된다.

여기서 가상적으로, 2차쪽 압력 p_2 를 0.2~0.4기압이라 하면, $p_{2,O_2} = 6.1 \sim 12.2$ (cmHg)가 되기 때문에, $F_{O_2} = 1.2 \times 10^{-4} \sim 3.3 \times 10^{-4}$ (cm³/cm²·s·cmHg)만한 단위면적·단위압력당 산소투과속도, 소위 플럭스(flux)가 요구되게 된다.

이들 수치가 지니는 뜻에 대해서는 뒤에서 자세히 설명하겠지만, 여기에서 이해해 두어야 할 점은, 현실적인 운전조건 하에서 정해진 장치성능을 얻으려고 하면, 상당한 고성능의 막이 필요하게 된다는 것이다.

5. 산소부화막의 소재

산소와 질소를 비교해 보면, 분자량, 분자직경, 비점 등에 있어 큰 차이는 존재하지 않는다. 이러한 계를 분리하기 위해서는 용해도계수, 확산계수의 얼마 되지 않는 차이를 이용해야 한다. 따라서, 제품으로서 요구되는 조성(O₂ 농도)에 의해 막 설계는 크게 달라진다. 산소부화막의 이용이 검토(이용)되고 있는 분야는 2개로 크게 나누어진다. 또 공업적으로는 연소용, 발효용 등이 검토되고 있고, 28~30%의 산소 부화공기가 가능한 한 많이 얻어져야 한다.

그러면, 이와 같은 요구를 충족시키기 위해서는 도대체 어떤 막소재를 구하면 될까?

Figure 11에 각종 막의 O₂ 분리성능을 나타낸다. 이 중에서 의료용으로 이용되어 얻기 위해서는 분리계수의 이론치는 2.7이상, 실제적으로는 4이상이 요구된다. 현재는 poly(4-methyl-1-pen-

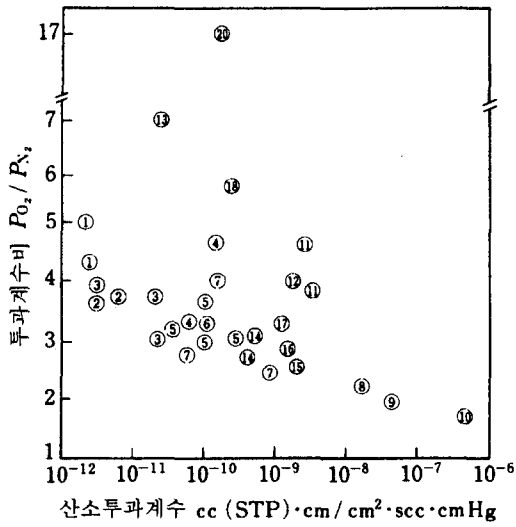


Figure 11. 각종 고분자막의 산소투과계수와 질소와의 이상적 분리계수(25~30°C). ① 폴리에틸렌테레프탈레이트, ② 나일론 6, ③ 폴리염화비닐, ④ 폴리카보네이트, ⑤ 폴리에틸렌, ⑥ 폴리프로필렌, ⑦ 초산셀룰로오스, ⑧ 폴리디메틸실록산폴리카보네이트블록공중합체, ⑨ 폴리디메틸실록산(실리콘고무), ⑩ 폴리[1-(트리메틸시릴)-1-프로핀], ⑪ 폴리(4-메틸펜텐-1), ⑫ 폴리산화페닐렌, ⑬ 폴리산화비닐, ⑭ 테프론 FEP, ⑮ 천연고무, ⑯ 폴리부타디엔, ⑰ 에틸셀룰로오스, ⑱ 폴리스티렌, ⑳ 부틸고무, ㉑ 니트로셀룰로오스.

tene)과 poly(phenylene oxide)라는 폴리머가 사용되고 있다. 두종류의 폴리머는 함께 열진동에 의한 분자간극(자유용적)이 크고, 따라서 확산계수가 큰 소재로서, 실제 공업적으로 생산되고 있는 고분자중 2번째와 3번째로 큰 투과속도를 나타낸다. poly(4-methyl-1-pentene)은 수면상에서 박막화에 의해, 또 poly(phenylene oxide)는 다공질 폴리불화비닐리덴 중공사에 도포함으로써 투과속도의 증대를 꾀하고, 실용화하고 있다.

공업용 산소부화막은 유속이 가장 중요하기 때문에 공업적으로 생산되고 있는 폴리머 중 가장 투과속도가 큰 실리콘(폴리디메틸실록산)이 기본으로 되고 있다. 폴리디메틸실록산의 투과계수비(O₂/N₂)는 2.0이다. 이 실리콘 막보다 분리계수가 높은 막소재를 사용하면, 투과속도는 현저히 감소한다. 그러나 실리콘만을 이용하면 기계적 강도가 작기 때문에 박막화에 문제가 있다. 여기서 Figure 12에 나타난 것처럼 폴리올레핀계의 사이에 실록산으로 가교시키면 어떻게 하

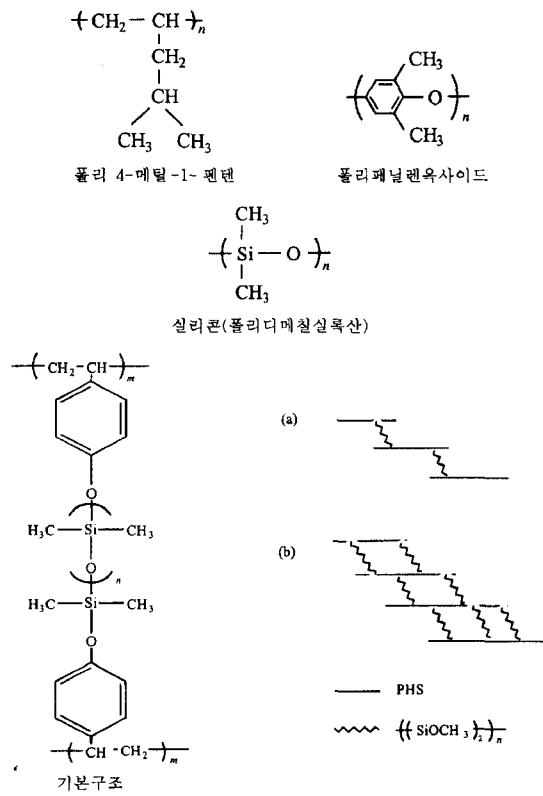


Figure 12. 공중합체의 구조.

는 생각이 있다.

실록산의 함유율과 분리성능의 관계는 Figure 13과 Figure 14에 나타난 것처럼 된다. 함유율이 70% 이하로 되면 실록산이 지배적이지는 않게 된다. 이와 같은 공중합체에 의해 박막화가 가능하게 된다. 바꿔 말하면, 실리콘의 기체투과 특성을 최대한 이용할 수 있는 분리막의 제조가 가능하게 된다.

앞서 말한 바와 같이 바람직한 막은 산소/질소의 선택성 α가 높고 또, 플럭스도 높은 것이기 때문에 소재로서도 α=P_{O₂}/P_{N₂}와 P_{O₂}가 함께 높은 고분자가 바람직하게 된다. 그러나, 그림을 보면 일반적으로 투과계수가 커다란 고분자는 선택성이 낮고, 오른쪽으로 치지는 경향이 있다는 것을 알 수 있다. 따라서, 어떻게든 가능한 한 P_{O₂}, α 모두 높은 소재를 얻으려고 하여 발견된 것이 ⑧, ⑪ 및 ⑫ 등의 소재이다.

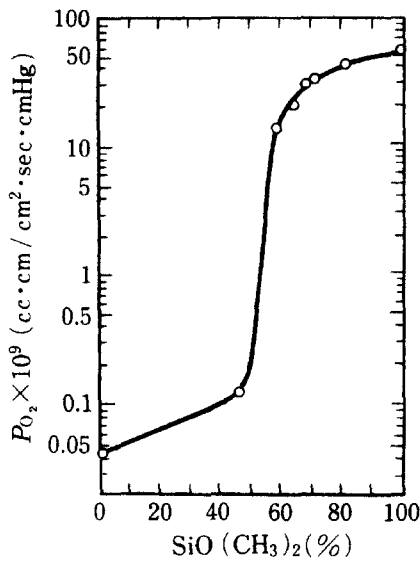


Figure 13. 실록산 함유율에 따른 산소투과계수의 변화.

이들 소재 중, Figure 15에 나타난 셀룰로스아세테이트[1], 폴리디메틸실록산[2]은 비교적 오

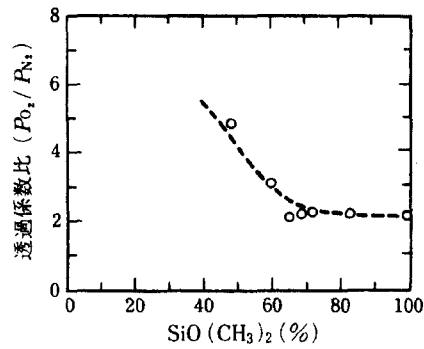


Figure 14. 실록산 함유율에 따른 분리계수의 변화.

래전부터 가스분리막으로서 응용이 시도되어 왔다. 특히 후자는 특이하게 높은 가스투과성이 주목되어, 산소부화막으로서 응용에 대한 검토가 계속되었고, 현재까지도 이것을 베이스로 한 개량소재의 개발이 계속되고 있다.

예를 들면, 디메틸실록산-폴리카보네이트 공중합체[3], 폴리오르가노실록산 공중합체[4], 폴리(비닐트리메틸실란)[5] 등이 산소부화막 소재로서 개발되어 왔다. 이들은 어느 것이나, 폴리디메

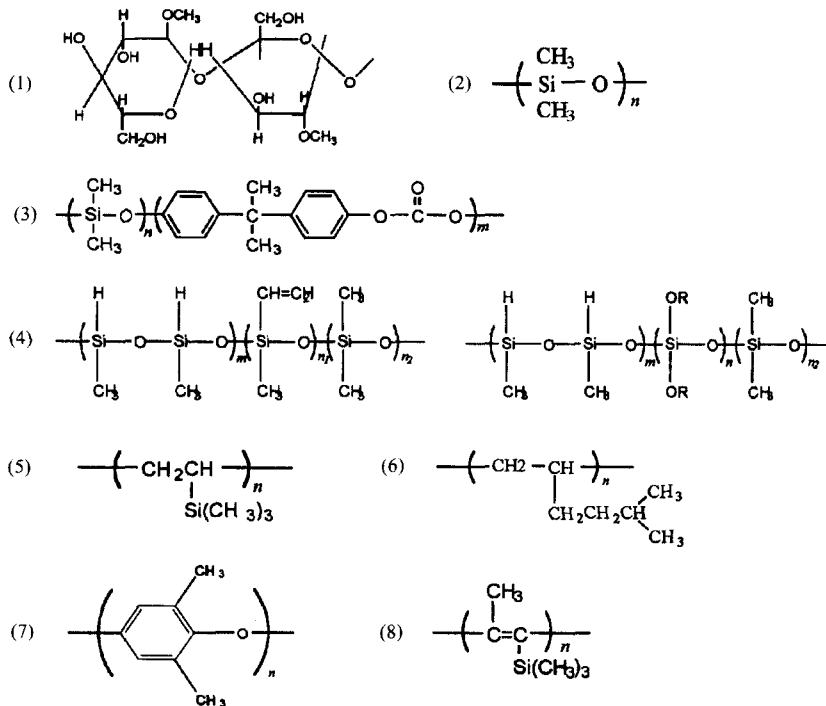


Figure 15. 산소선택 투과성을 가진 각종 고분자재료.

틸실록산 단위의 유연성, 디메틸시릴이 만들어 내는 극히 작은 빈틈(세공(細空)이 아닌 좀 더 마이크로한 빈틈) 및 약한 분자간의 힘에 주목하고 기계적 강도가 약한 문제점이 있는 폴리디메틸실록산을 개량하여 어느 정도 선택성을 향상시킨 소재이다. 한편, 이들과는 달리 오히려 높은 선택성을 지향한 소재로 발견된 것이 폴리(4-메틸펜텐-1)[6], 폴리(p-페닐렌 옥시사이드)[7]이다.

플루오로카본은 여러 가지 특이한 특성을 나타내는 소재로 널리 알려져 있는데, 내열·내약품성의 수치, 고무 또는 발수발유제(撥水撥油劑) 등으로 이용되고 있다. 또, 산소 등의 기체를 탄화수소계에 비해 약 10배나 용해시키는 성질을 이용하여 인공혈액으로도 이용되고 있다.

이들 여러 가지 특성을 가져오는 요인 중 ① 약한 분자간의 힘, ② 낮은 표면 에너지, ③ 강하고 곧은 주사슬구조, ④ 불소의 약간 큰 원자반지름(F:1.35 Å, H:1.20 Å)에 주목하여, 산소부화막 소재로 분자설계, 개발된 새로운 고분자가 플루오로카본계 폴리머이다. 이 폴리머는 앞서 발견된 폴리(4-메틸-1-펜텐)이나 폴리(p-페닐렌옥시사이드) 등과 비교하여 고선택성과 좋은 투과계수를 갖고 있다.

치환 아세틸렌의 중합연구를 통해 몇 가지 안정된 폴리(치환아세틸렌)의 합성도 이루어지고 있다. 이들 중 어떤 것은 폴리디메틸실록산을 앞서는 획기적인 고산소투과성을 나타내는 것도 발견되고 있다. 폴리(트리메틸시릴)프로판[8]은 유감스럽게도 선택성에서는 폴리디메틸실록산에도 미치지 못하지만, 투과계수는 폴리디메틸실록산보다 한 자리 더 높은 값을 나타내고 있다.

그런데, 이들 소재는 산소부화막으로 이용할 때, 앞서 필요하다고 한 막성능을 충족시켜 주는 것일까?

산소/질소의 선택성에 대해 재론할 필요도 없이 폴리디메틸실록산 및 그 유도체로는 불충분하다.

산소의 투과속도는 식 (9)에 나타난 바와 같이 막두께에 반비례하기 때문에, 원리적으로는 어떠한 소재라도 정해진 막두께의 막막을 얻을 수 있다면 되는 것이다.

산소의 투과계수와 투과속도의 관계에서 보면 알 수 있듯이, $1\sim 3\times 10^{-4}$ 플럭스를 얻기 위해서는, 예를 들어 1×10^{-9} 의 투과계수를 가진 소재의 경우 800~300 Å의 초박막을 만들지 않으면 안된다.

이들 막두께는 IC용 실리콘의 패턴선폭(1 μm)의 비교해 보면 얼마나 얇은가를 짐작할 수 있을 것이다. 이 두께는 고분자를 구성하고 있는 탄소-탄소의 결합(보통 1.5 Å 정도)의 수백배에 지나지 않는 두께이다. 따라서, 그 다음으로 중대한 문제가 되는 것이 이만한 초박막을 만드는 방법과 그래서 얻어진 막을 복합막화 하는 방법이다.

5.1. 폴리디메틸실록산 구조를 가지는 막

폴리디메틸실록산: 폴리디메틸실록산막은 비다공질고분자막 중에서는 가장 기체투과성이 큰 고분자막이다. 이는 이 고분자의 반복구조단위인 Table 1의 구조중 -Si-O-의 회전 에너지가 거의 영인 것, 고분자쇄의 간극이 상당히 크기 때문에 막투과의 기구에서 서술한 확산이 용이하게 일어나는 것에 기인한다. 이 막중의 산소의 확산계수는 $10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ 의 범위에 있고, 이것은 물중의 산소의 확산계수보다 약 100배 크다. 이 막에 대한 여러 기체의 투과계수를 Table 5에 나타냈다. 시판되고 있는 실리콘고무는 부분적으로 가교구조를 가지는 폴리디메틸실록산이다. 이 막의 산소와 질소의 투과계수비가 약 2인 것은 비다공막으로 분류되는 고분자 중에서는 가장 작다.

고분자의 화학구조가 달라도 투과계수의 또 하나의 인자인 용해도계수는 기체가 정해지면 확산계수만큼 크게 차이나지 않다. 폴리디메틸실록산의 고분자쇄간 간극이 크면, 기체분자의 크기가 변하여도 확산계수에의 영향이 적은 것으로 된다. 다음에서 서술하는 것처럼 막의 구조가 치밀한 초산셀룰로오스막에서는 헬륨과 질소의 투과계수비가 약 100인 것에 대해, 폴리디메틸실록산막에서는 이 비는 1에 가깝고, 오히려 질소의 투과계수쪽이 큰 경우마저 관찰된다.

산소와 질소의 투과계수비가 2라고 하는 것은 20%의 산소를 함유하는 공기로부터 최고 33%의

Table 5. 실리콘막의 기체투과계수 [$\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$]

기체	온도 [°C]	기체투과계수	기체	온도 [°C]	기체투과계수
수소	20	3.90×10^{-8}	질소	20	1.81×10^{-8}
	40	5.15		40	2.50
	60	7.14		60	3.43
헬륨	30	2.51×10^{-8}	아르곤	20	3.84×10^{-8}
	40	3.08		40	5.01
	60	4.44		60	6.09
탄산가스	20	1.12×10^{-8}	클립톤	20	5.94×10^{-8}
	40	1.13		40	7.30
	60	1.36		60	8.53
산소	20	3.52×10^{-8}	프로판	20	4.11×10^{-8}
	40	5.06		40	4.79
	60	5.56		60	5.49

산소부화공기막에 얻을 수 없다. 그러나 연소용으로는 이 농도에서도 충분하고, 이 막의 크기인 10^{-8} 오더의 산소투과계수는 매력적이다.

폴리디메틸실록산-폴리카르보나이트 블록공중합체 : 폴리디메틸실록산막의 산소투과계수는 확실히 가장 크지만, 막투과정도에서는 투과속도가 중요하고, (9)식에 나타낸 것처럼 막두께가 얇은 것이 중요하다. 폴리디메틸실록산은 $25 \mu\text{m}$ 이하의 두께로 되면 편흔이 생기기 쉽고, 또 강도도 약하다. 이것을 보강하는 구조를 가지는 막으로서 폴리디메틸실록산-폴리카르보나이트 블록공중합체가 착안되었다.

이 공중합체는 다음과 같은 화학구조를 가진다. 원래 이 공중합체는 범용성 플라스틱의 하나인 폴리카르보나이트의 마찰계수를 저하시킬 목적으로 실리콘 기름으로서의 폴리디메틸실록산을 공유결합으로 결합시킨 것이다. 이것이 완전히 다른 용도인 산소부화막으로서 각광을 받은 것은 흥미깊다.

폴리카르보나이트는 강도가 크지만, 산소투과계수는 10^{-10} 범위로 작다. 산소와 질소의 투과계수비는 4.8로 폴리디메틸실록산보다 꽤 크다. 이 폴리카르보나이트에 폴리디메틸실록산을 블록공중합체의 형태로 도입한 막은 함유율과 함께 산소의 투과계수는 증가하고 있지만, 동시에 산소와 질소의 투과계수비는 2에 가깝다. 이 모양은 Figure 16에

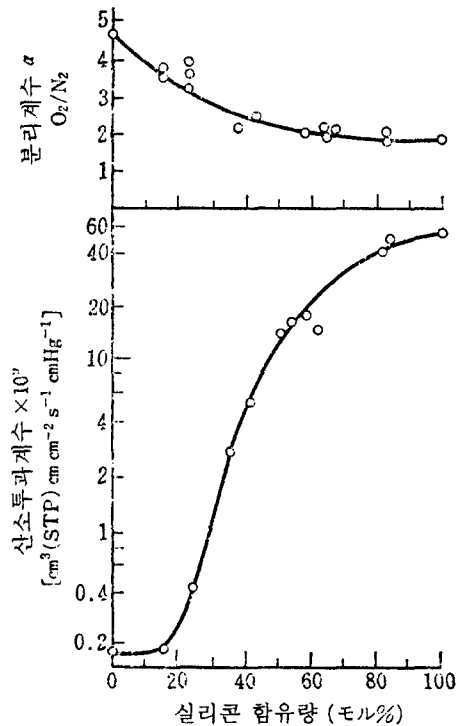
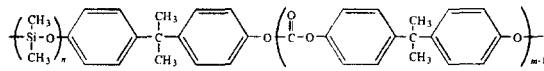
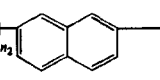
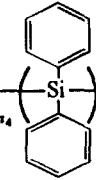


Figure 16. 실리콘-폴리카르보네이트의 산소투과계수, 산소-질소의 분리계수에 대한 실리콘 함유량의 영향.

나타냈다. 실용화되어 있는 공중합체막은 폴리디메틸실록산을 57 mol% 함유하고 있다. 이 막의 산소와 질소의 투과계수비는 폴리디메틸실록산과 같은 정도이지만, 그 특징은 박막화가 가능한 것이다. 공중합체를 1,1,1-트리클로로프로펜에 용해하여 이 용액을 수상으로 떨어뜨려, 흐름연신하는 것으로 $0.015 \mu\text{m}$ 의 초박막이 얻어지고 있다. 이 초박막화의 성질을 살려서 $0.05 \mu\text{m}$ 의 공경을 가지는 다공막상에 $0.024 \mu\text{m}$ 의 두께의 공중합체막 3층을 형성시킨 복합막에서는 산소농도 30%의 산소부화공기가 25°C 에서 $1.6 \text{ m}^3(\text{STP})\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}\text{atm}^{-1}$ 의 투과속도로 얻어진다. 이 막을 이용하는 산소부화공기의 제조의 경제성은 종래의 深冷法에 의한 산소분리보다 우수하다.

폴리디메틸실록산구조가 초래하는 큰 기체투과성을 살린 개질막이 연구되고 있지만, 이들은

Table 6. 폴리실록산 유도체의 산소투과성 및 질소와의 분리성

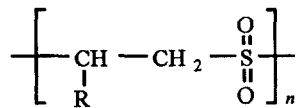
폴리실록산 유도체	화학구조	$P_{O_2}^{*1}$	P_{O_2}/P_{N_2}
폴리디메틸실록산	$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---Si---O---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_n$	6×10^{-8}	2.0
폴리오르가노실록산 공중합체	$\left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{---Si---O---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_m \left(\begin{array}{c} \text{CH=CH}_2 \\ \\ \text{---Si---O---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_{n_1} \left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---Si---O---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_{n_2}$	$2 \sim 3 \times 10^{-8}$	2.1~2.3
폴리오르가노 실록산 공중합체	$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---Si---O---} \\ \\ (\text{CH}_2)_x \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} \right)_n \left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---Si---O---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_m$	9×10^{-8}	3.5
폴리비닐트리오르가노실란	$\left(\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{R}_1\text{---Si---R}_2 \\ \\ \text{R}_3 \end{array} \right)_n$	5×10^{-8}	4
비닐트리메틸실란-헥사메틸시클로트리실록산 공중합체	$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---O---Si---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_{n_1} \left(\begin{array}{c} \text{---CH---CH}_2\text{---} \\ \\ \text{H}_3\text{C---Si---CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_{n_2}$ 	1.4×10^{-8}	2.8
	$\left(\begin{array}{c} \text{---CH---CH}_2\text{---} \\ \\ \text{H}_3\text{C---Si---CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_{n_3} \left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---Si---O---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_{n_4} \left(\begin{array}{c} \text{---Si---} \\ \\ \text{---} \end{array} \right)_{n_5}$ 		

* $\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm Hg}^{-1}$

Table 6에 요약되어 있다.

5.2. α-올레핀-이산화황 공중합체막

이 막은 폴리알킬술폰(PAS)으로서 알려져 있다. 탄소수가 8~18의 짝수개의 α-올레핀과 이산화황의 공중합체는 고무탄성을 가지고 있고, 본래부터 셀링 테이프나 금속박편과의 복합용으로



폴리알킬술폰
R : 알킬기

합성된 고분자이다.

클로로포름용액에서 박막이 얻어지는 것으로부터 α-올레핀의 탄소수와 기체투과성이 연구되어 23 °C에서 산소투과계수는 $2 \sim 7 \times 10^{-9}$ 인 산소부화막으로서 주목받게 되었다. 측쇄가 증대함으로써 고분자쇄의 간극은 넓어져 가는 것으로 생각되지만, 측쇄에 의해 이 간극이 충전되어 가는 것도 고려해야 한다. PAS에서는 이 관계가 잘 표현되고 있다. Figure 17에 나타난 것처럼 측쇄의 탄소수의 증가와 함께 투과계수가 크게되고, 탄소수 16, 즉 측쇄의 탄화수소의 탄소수 14인 폴리올레핀-이산화황의 공중합체(PAS-16)에서 최대로 된다. 이것은 다른 성질인 중합체의 밀도

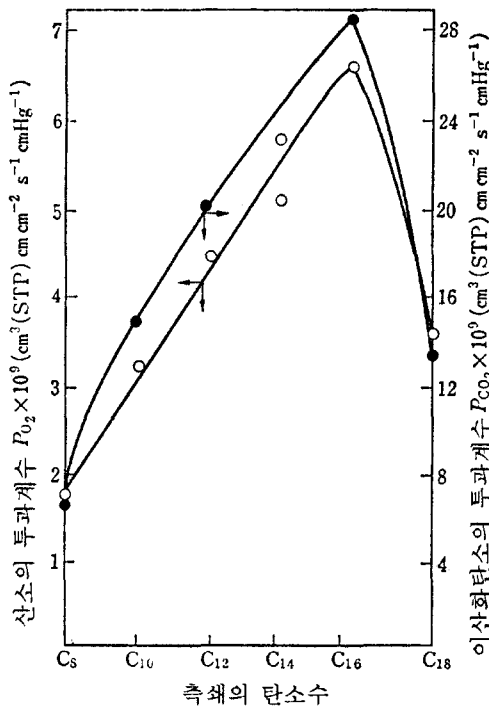


Figure 17. 폴리알킬술폰의 측쇄의 탄소수와 투과성 (25°C) (●) CO₂, (○) O₂.

와 대응하고, PAS-16의 밀도가 가장 작다. 측쇄가 더욱 길게되면 고분자 측쇄간극에 측쇄의 탄화수소는 규칙적으로 배향하여 결정화가 일어나고, 이미 서술한 충전효과와 부동화가 생기기 때문에 기체투과계수는 확산계수와 용해도계수의 감소에 의해 작아지게 된다.

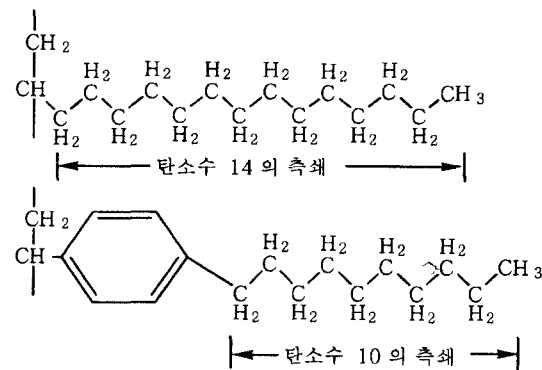
측쇄의 길이와 관계하여 흥미깊은 것은 폴리(*p*-알킬스티렌)과의 비교에서 파라위치에 탄소수 10인 알킬기를 가지는 경우에 글라스전이온도가 가장 낮게되어 가지만, 분자의 크기를 고려하면 PAS-16과 거의 같은 크기로 된다. 측쇄의 크기의 제어가 기체투과에 밀접하게 관계하고 있는 것을 나타낸 예이다.

다공질의 지지체에 2~3 μm의 박층으로 도포할 수 있는 것으로부터 PAS-16을 스파이럴형의 인공폐용으로 이용하는 연구가 진행되고 있다. 2.5 μm의 박막에서 산소, 이산화탄소의 투과속도는 23°C에서 각각 4600 cm³(STP)m⁻²·min⁻¹·atm⁻¹이다.

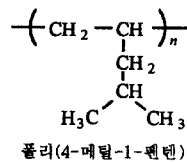
5.3. 폴리(4-메틸-1-펜텐)막

α-올레핀-이산화황 공중합체막과 같은 사고방식으로 적당한 크기를 가지는 폴리올레핀막이 산소투과막으로서 연구대상이 되었다. 또 의료용 산소부화공기에는 40%의 산소농도의 공기가 필요하고 폴리디메틸실록산막에서는 제1단계의 투과에 의해서는 얻어지지 않는다. 따라서 이 목적으로는 폴리디메틸실록산보다 치밀한 막이 필요하다.

측쇄가 가지로 나누어져 있는 탄화수소를 가지는 폴리올레핀은 측쇄의 길이가 짧아도 폴리올레핀에서 볼 수 있는 것과 같은 결정구조의 생성이 방해받은 결과, 확산계수는 크게 된다. 또 이 고분자는 박막화가 가능하다.



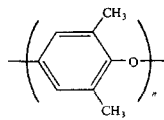
폴리(4-메틸-1-펜텐)을 시클로헥산 등의 용매에 용해하여 수면상에 적가하는 제조법으로 0.005~1.0 μm의 초박막이 얻어진다. 25°C의 산소투과계수는 2.6×10⁻⁹, 산소와 질소의 투과계수비는 4.1이고, 폴리디메틸실록산막의 2배의 산소의 선택투과성을 나타낸다. 개량된 막으로서 폴리(4-메틸-1-펜텐)을 오르가노실록산-폴리카르보나이트 공중합체 혹은 α-올레핀-무수말레인산의 교호공중합체와 용매에 용해하여 얻어진 초박막이 있다. 이 박막은 다공질 폴리프로필렌막



상에 유지된 복합막의 형태로 사용된다.

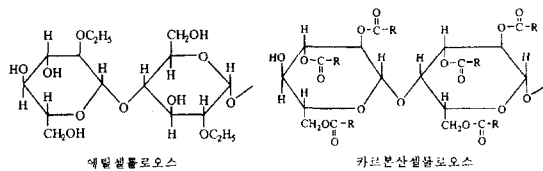
5.4. 기 타

폴리디메틸실록산, 폴리(4-메틸펜텐-1), 폴리알킬슬폰에 대하여 산소투과계수가 큰 고분자막에 폴리(2,6-디메틸페닐렌옥사이드)가 있다. 이 고분자도 주쇄가 비교적 강직하고, 2개의 메틸기가 고분자쇄간극을 눌러 펴서 기체의 확산을 용이하게 하고 있다. 두께 0.1 μm의 박막의 제조도 용이하고, 다공질 폴리(불화비닐리덴)이나 다공질 폴리(프로필렌)으로 도포하여 사용된다.



폴리(2, 6-디메틸페닐렌옥사이드)

산소와 질소의 투과계수비는 약 3에서 40%의 산소부화공기가 얻어진다. 셀룰로오스의 수산기의 수소결합에 의한 고분자쇄간의 속박을 없애고, 확산성을 크게 하기 위해 수산기의 수소를 치환한 에틸셀룰로오스나 탄소원자수 5~16개의 지방족 모노카르본산으로 에스테르화한 막도 산소투과계수가 10⁻⁹ 범위이다.



에틸셀룰로오스

카르복시셀룰로오스

6. 막의 제법

분리기능을 가지는 고분자막은 어떻게 제막하면 좋을까? 우선 무엇을 분리하는가, 무엇을 선택적으로 투과시키는가를 고려하여 소재(화학적 구조)를 선정한다. 선택성을 높이기 위해서는 투과물질과 막의 친화성이 높아지면 좋은 것이 된다. 그러나 너무 높아지면 막은 팽윤하고 또 압력에 의해 구조가 압축되어, 이른바 압밀화하여 투과성이 현저하게 저하한다. 즉 친수성-소수성의 밸런스가 주요한 인자로 된다. 이와 같이 사

용조건, 예를 들면 내압성, 내고온성, 내pH성 등 여러조건을 고려하여야 한다.

다음으로 어떠한 막구조(물리적 구조)로 하는가를 고려해야 한다. 투과유량을 증가시키기 위해서 활성층의 박막화, 분리물질을 고려한 세공의 크기나 형태, 분획성을 높이기 위한 세공분포의 균일성, 기타 개공율, 결정부분과 비결정부분의 비율 등이 물리적 구조로 불린다. 이러한 구조는 주로 막의 제조조건에 기인한다.

화학구조는 어떠한 막분리 프로세스를 이용하는가, 어떠한 물질의 혼합물을 분리하는가라고 하는 분리계와 밀접하게 연관되어 있고, 이미 앞절에서 설명하였고, 여기서는 물리적 구조를 결정하는 제막법, 그중에서도 복합막에 대해서 설명한다.

6.1. 복합막의 제막

복합막은 분리에 기여하는 초박막층과 이것을 지지하는 지지층과 2단계로 제막한 막을 의미한다. Figure 18에 주요 복합막의 종류를 나타냈다. 적층법막은 다공성 지지막상에 폴리머를 도포하던가, 수면상에 전개시킨 폴리머를 막표면 위에 놓는 방법에 의해 제막한다. 플라즈마 중합법은 다공성 지지막 표면을 플라즈마 처리하여 폐색(閉塞)한 막이다. 계면중합법과 가열축중합막은 동시에 지지막, 중간층, 초박막의 세층으로 구성되어 있다. 계면중합막은 지지층상에 수용성 폴리머를 도포하여 가교제를 유기용매로 녹이고, 이것을 접촉시킴으로써 초박막을 얻는 막이다. 열축중합막은 중간층이 지지층과 화학결합에 의해 일체화되어 있다.

산소부화막의 소재는 이와 같이 초박막으로 만들지 않으면 바라는 산소투과속도를 얻을 수

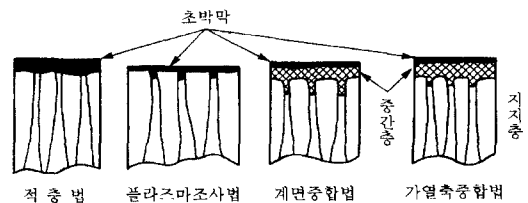


Figure 18. 복합막의 종류.

없다. 또, 박막을 만들 수 있다는 것만으로는 너무나 강도가 약해 실용화할 수가 없다. 적절한 지지체(보통은 다공질막)위에 초박막을 펼쳐 지탱시키는 것으로 복합막을 만들 때 비로소 실용성이 생긴다.

이러한 목적을 이를 가능성이 있는 복합막의 형태로는 분리막소재로 된 초박막과 지지체가 되는 다공질막의 접합(박막복합막)과 분리막소재로 된 막의 일부를 다공질화하여, 표면의 극히 얇은 부분(스킨층)만을 비다공질막화하는 방법(균질비대칭막)이 있다.

후자는 랜(Loeb), 수리라얀(Sourirajan)등이 셀룰로사아세테이트를 써서 발견한 방법으로, 현재로도 역침투막 등에서는 많이 쓰이고 있는데, 가스분리막으로는 오히려 전자가 주류가 되고 있다. 여기에서는 박막복합막에 대해 알아보자.

박막복합막을 만드는 데도 두 가지 방법이 있다. 첫번째 방법은 매우 얇은 막을 다공질지지체에 펼쳐 지탱시키는 방법으로 이 경우에는 다공질지지체는 단순히 지지체로서만 작용할 뿐이며, 복합막의 가스투과특성은 표면의 분리막소재의 박막에 의해 결정된다. (물론, 성능의 안정발현,

내구성에는 다공질지지체의 특성 내지 구조도 크게 관계된다).

두번째 방법은 표면의 분리막층을 약간 두껍고, 다공질지지체의 상당한 내부까지 스며들게 하는 방법이다. 이 경우에는 마치 전기의 병렬배선에서와 같이 기체는 분리막 소재층과 다공질지지체층을 일정한 비율로 분배되어 투과한다. 그렇기 때문에 복합막의 특성은 분리막소재와 다공질지지체 양쪽의 특성과 구조(층의 두께, 작은 구멍 (pore)의 구조)에 의해 결정된다. 의료용 산소부화막의 경우에는 전자가 보다 많이 채용되고 있고, 후자는 수소 등 기타 가스분리에 쓰이고 있다.

예를 들어 Figure 19에 나타낸 계면가교법막의 NS-100막 제막법에 대해서 설명한다.

① 지지막은 물리적으로 표면초박막을 지지하고, 투과에 방해가 되지 않아야 한다. 따라서 표면의 공극율이 큰 쪽이 투과속도를 높일 수가 있다. 또 같은 공극율을 가진 지지층에서는 공경이 작은 쪽이 투과속도를 높일 수가 있다. 이것은 Figure 20에 나타낸 것처럼 초박막의 통과거리는 세공직경이 작을수록 작다는 것에 기인한다.

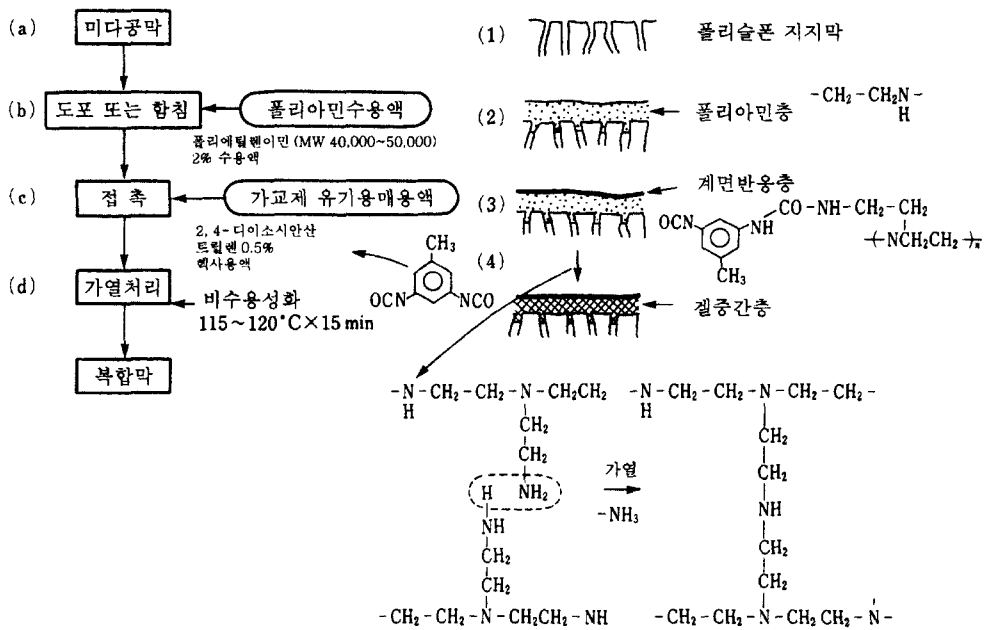


Figure 19. NS-100 계면중합법 복합 RO막의 제법.

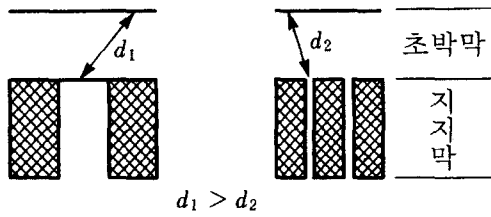


Figure 20. 공극률과 실제 막두께.

② 이와 같은 지지막(폴리술폰제 한외여과막이 많이 사용되고 있다)상에 폴리아민수용액을 함침 또는 도포한다. 그 후, 폴리아민 농도를 조정하기 위해 일정시간 건조시킨다.

③ 이 위에 가교제인 유기용매 용액을 접촉시키고 초박막층을 형성시킨다. 유기상의 폴리아민의 용해성이 물보다 높아지면 타이트한 치밀층이 형성되어 역으로 가교제가 가수분해되어 계면막의 생장이 제어되게 된다. 이러한 것을 고려하여 유기용매의 종류, 폴리머, 가교제의 농도를 결정한다.

④ 이 단계에서는 미반응의 폴리아민은 지지막내, 중간층중에 남아있다. 이것을 가열함으로써 탈암모니아화를 행하는 비수용화한다.

이들 박막복합막화의 기술적인 요점을 들어보면 다음과 같다.

① 다공질지지막의 조제

기계적 특성, 물리화학적 특성 및 세공구조가 가장 적합한 막을 조제한다.

② 분리막 소재의 박막화

얇으면서도 결함(바늘구멍 등)이 없는 초박막을 제조한다.

③ 복합막화

위에서 말한 ①②를 복합막으로 만든다.

④ 복합막의 형태

목표성능을 나타내고, 안정·내구성이 좋은 가장 적합한 복합막을 설계한다.

①에 대해서는 이미 역침투막, 한외여과막 등의 제조방법으로 잘 알려져 있으므로 여기에서는 다루지 않기로 한다.

②는 매우 중요하면서도 어려운 공정이라 할 수 있다. 일반적으로는 분리막 소재의 회박용액을 수면 위로 미량이 흘러 퍼지도록, 마치 기름

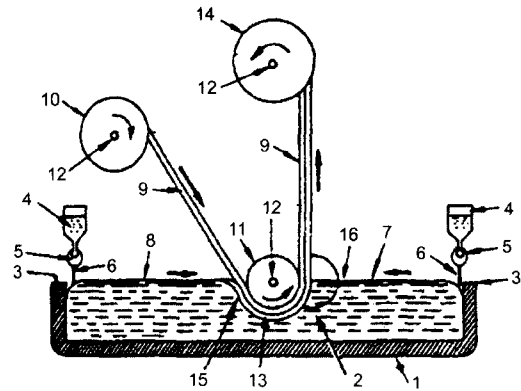


Figure 21. 연속박막·복합막화법(수면전개법). 분리막 소재의 회박용액을 수면 위에 미량 흘러 퍼지게 하고, 기름막이 수면 위를 퍼지는 것과 마찬가지로 원리로 전개시켜 용매가 휘발하기를 기다려 박막으로 만드는 방법. ① 물의 용기, ② 물, ③ 폴리머가 퍼는 곳, ④ 폴리머액 용기, ⑤ 콧, ⑥ 폴리머 용액 방울이 떨어지는 곳, ⑦ 수면, ⑧ 폴리머의 얇은 막, ⑨ 막지지체, ⑩ 지지체 공급롤러, ⑪ 막지지 롤러, ⑫ 롤러 축, ⑬ 박막, ⑭ 막을 감는 롤러, ⑮ 막지지체 누름면, ⑯ 막지지체를 감아 올리는 면.

의 막이 수면 위를 퍼지는 것과 같은 원리로 전개시켜 용매가 휘발하길 기다려 박막을 만드는 수면전개법과 직접 다공질체에 용액을 발라 건조시키는 코팅법으로 대별된다.

전자는 일단 박막을 형성시키고, 이것을 다공질 지지막에게 지탱하도록 하는 방법이고, 후자는 박막형성과 복합막화를 동시에 하는 방법이라 할 수 있다. 그 어느 경우에도 소재를 녹이는 적당한 용매를 필요로 하는데, 특히 후자의 경우는 지지체를 용해·팽윤시키는 용매는 사용할 수 없기 때문에 그에 대한 적절한 선택 또한 중요하다.

③의 복합막화도 매우 예민한 기술로 복합막을 만들기 어렵다는 것은 오블라이트의 훨씬 얇은 막을 만들려 한다고 상상하면 짐작이 갈 것이다. 그래서 막을 다치지 않고, 확실하게 그것도 공업적으로 만드는 방법에 대해 각종 연구와 노하우가 나와 있다.

그리고 ④에 대해서도 단순한 다공질지지막과 분리막의 2층구조에서, 성능의 안정·내구성을 향상시키기 위한 다층구조, 앞서 말한 약간 두꺼운 함침막구조(含浸膜構造) 등 여러 가지 형태가

연구되고 있다.

이와 같이 분리막 소재는 이것을 살리는 박막 복합막화라는 고도의 기술의 발전과 더불어 비로소 그 실용적인 기능을 발휘할 수 있다. 이들은 분리막 기술에 있어서의 양수레바퀴라고도 할 수 있다. 그리고 이것은 특히 신뢰성이 중시되는 의료용 산소부화막에서도 중요한 사항이 되고 있다. 앞으로의 과제로는 한층 뛰어난 막소재와 막모듈이 개발됨으로써 장치의 소형화, 경량화, 편리화를 도모해야 할 것이며, 또 양산화 기술의 발달로 입수하기 쉽고, 싼 장치가 개발될 것이 기대된다. 또, 새로운 소재, 새로운 박막복합막화 기술의 개발로 의료용 산소부화막에서 다른 의료기기나 공업설비까지도 응용할 수 있는 길이 열리게 될 것이 기대되고 있다.

참고문헌

1. 清水剛夫, 齋藤省吾, 仲川勤, "新しい機能膜", 講談社, p.31, 1984.
2. V. Stannett, M. Szwarc, R. L. Bhargava, J. A. Meyer, A. W. Myers, and C. E. Rogers, Tappi Maonograph Series No. 23, 1962.
3. V. Stannett in "Diffusion in Plymers" (J. Crank and G. S. Park Eds.), Academic Press, p. 41, 1968.
4. F. Bueche, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1850(1953); D. R. Paul, *J. Polymer Sci., C*, **10**, 17(1965).
5. A. S. Michaels and H. J. Bixler, *J. Polymer Sci.*, **50**, 393(1961).
6. P. A. Small, *J. Appl. Chem.*, **3**(2), 71(1981).
7. 松浦剛, "合成膜の基礎", 喜多見書房, p. 32, 1981.
8. N. Minoura, Y. Fujiwara, and T. Nakagawa, *J. Appl. Polymer Sci.*, **24**, 965(1979).
9. G. J. Van Amerongen, *Rubber Chemistry and Technology*, **37**, 1065(1964).
10. E. C. Martin, P. D. May, and W. A. McMahn, *J. Biomed. Mater. Res.*, **5**, 53(1971).
11. 清水剛夫, 齋藤省吾, 仲川勤, "新しい機能膜", 講談社, p. 96, 1984.
12. W. J. Ward III, W. R. Browall, and R. M. Salemme, *J. Membrane Sci.*, **1**, 99(1976).
13. D. N. Gray, *Polymer Engineering and Science*, **17**(10), 719(1977).
14. 帝人, 特開昭 57-1605.
15. 仲川 勤, "膜のはたらき", 共立出版, 1983.
16. 仲川 勤監修, "ガス分離技術および膜の産業利用", フジテクノシステム, など, 1983.
17. 大矢晴, 丹羽雅裕 "고분리기능막(고분자신소재 One point-6)", p. 16, 1989.
18. *Sciecne*, **11**, 84(1986).
19. 日本化學會編, 化學總說 "機能性有機薄膜", 1984.