

Polycarbonate/Metal Salt 막의 산소분리특성에 미치는 비용매와 금속염 농도의 영향 Effect of Nonsolvent and Metal Salt Concentration on Oxygen Separation Performances of Polycarbonate/Metal Salt Membrane

서상훈*, 이우태**
Sang-Hun Seo*, Woo-Tai Lee**

<Abstract>

Polycarbonate(PC) membranes for oxygen enrichment from air were prepared by the wet phase inversion method. In order to improve oxygen separation performances of the PC membrane, the effect of the added ethanol(nonsolvent) and CuCl_2 (metal salt) concentration in the casting solution on morphology, oxygen permeability and O_2/N_2 separation factor of the membrane was studied. In addition, tensile strength and elongation at break of the membrane were investigated. An asymmetric membrane with a dense top layer and a porous sublayer was obtained. The thickness of the dense top layer decreased with increasing amount of nonsolvent additive. Compared with pure PC membrane without additive(metal salt), the oxygen permeability and O_2/N_2 separation factor of the PC/ CuCl_2 membrane are significantly improved. The oxygen permeability and O_2/N_2 separation factor is $5.25 \times 10^{-9} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ and 4.5, respectively. This improvement might be due to good interaction between metal salt and oxygen.

Keywords : Metal Complex, Oxygen enrichment membrane

1. 서론

막에 의한 공기로부터 산소의 부화는 비교

적 조작이 단순하고 상변화가 없어 에너지가 절약되는 분리방법으로 많은 학자들이 연구를 수행하여 왔다[1-3]. 그러나 막에 의한 산소분

* 전남대학교 대학원 화학공학과
500-757 광주광역시 북구 용봉동 300
E-mail mak2000@hanmail.net

** 전남대학교 화학공학부 교수, 工博
500-757 광주광역시 북구 용봉동 300
E-mail wtle@chonnam.chonnam.ac.kr

*Dept. of Chem. Eng., Graduate school, Chonnam National University

300 Yongbongdong, Bukku, Gwangju, 500-757 Korea
**Prof., Faculty of Chem. Eng. Chonnam National University
300 Yongbongdong, Bukku, Gwangju, 500-757 Korea

리는 투과속도가 향상되면 질소에 대한 산소의 선택도가 낮아지는 문제 때문에 고농도의 산소를 필요로 하지 않는 의료 및 연소 분야에 이용되고 있다. 현재 산소 부화막으로 사용되고 있는 실리콘 고무막은 다른 막에 비하여 투과계수는 크지만 선택도가 낮기 때문에 보다 우수한 산소부화막의 개발이 필요하다. 이러한 목적으로 실리콘 고무의 개질물질[4-5]과 신소재에 대한 연구[6-7]가 수행되고 있다. 신소재중 하나인 액체막은 어떤 특수 금속이온을 산소운반체로 이용하여 산소의 투과속도를 촉진하는데 착안한 것이다. 그러나 액체막의 경우 막 투과 기구의 해석에는 편리하지만, 조작중 액체막내의 용액의 증발 현상으로 인하여 막을 정상상태로 유지하기 어렵다. 이 결함을 없애기 위하여 막 두께를 크게 하면 기체의 투과속도가 적어지는 단점이 생긴다. 그러므로 금속염을 화학결합에 의해 고분자 사슬에 직접 도입하려는 연구[8-9]가 시도되었으나, 기체의 투과속도가 너무 낮아지는 단점이 있다.

본 연구에서는 산소부화막의 기질로 polycarbonate(PC)를 선택하였다. PC막은 O₂/N₂의 높은 선택도와 우수한 기계적 강도를 갖지만 산소의 투과계수가 낮다. 이를 개선하기 위하여 PC용액에 비용매인 에틸알코올을 혼합한 막과 산소운반체로 진이 금속염인 cupric chloride를 첨가한 막을 상전환법에 의해 제조하였다. 막의 성능은 비용매의 양, 금속염의 농도에 따른 기계적강도, 구조, 투과계수, 선택도를 측정하여 검토되었다.

2. 이 론

2.1. 정상상태 투과식

비다공성 고분자막을 통한 기체의 투과에서 기체의 투과속도가 정상상태에 도달하게 되면 막에서 기체의 농도구배는 일정하게 된다. 이때 막을 통한 기체의 투과속도 J는 Fick의 제1법칙을 따른다[10].

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

여기서 D는 막을 통한 기체의 확산계수, C는

막내의 기체의 농도, x는 막내의 위치 $0 \leq x \leq L$ 이다. L은 막의 두께이다.

한편, 고분자막이 고무 상태에 있다면 C는 다음과 같이 표현된다.

$$C = S \cdot p \quad (2)$$

S는 용해도계수이고, p는 평형 압력이다.

그러므로 (1)식은 다음과 같이 된다.

$$\begin{aligned} J &= -DS \left(\frac{dp}{dx} \right) \\ &= -P \left(\frac{dp}{dx} \right) \end{aligned} \quad (3)$$

$$P = DS \quad (4)$$

P는 투과계수이다. (4)식으로부터 이상분리계수는 다음과 같이 표현된다.

$$\alpha_{AB} = \frac{P_A}{P_B} \quad (5)$$

첨자 A, B는 각각 A, B 성분을 나타낸다.

2.2. 비정상상태 투과식

기체가 전혀 존재하지 않는 막을 기체가 투과할 때 투과 개시로부터 투과플럭스가 일정하게 될 때까지 투과식은 Fick의 제2법칙을 따른다[11].

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (6)$$

경계조건은 다음과 같다.

$$C = C_1 \quad (x=0, t \geq 0) \quad (7a)$$

$$C = C_2 \quad (x=L, t \geq 0) \quad (7b)$$

$$C = f(x) \quad (0 < x < L, t=0) \quad (7c)$$

단, 첨자 1과 2는 각각 공급측과 투과측을 나타낸다. Daynes는 막에서 기체의 농도를 다음과 같이 표현하였다[12].

$$\begin{aligned} C &= C_1 + (C_2 - C_1) \left(\frac{x}{L} \right) \\ &+ \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{C_2 \cos n\pi - C_1}{n} \\ &\times \sin \left(\frac{n\pi x}{L} \right) \exp \left(-\frac{Dn^2 \pi^2 t}{L^2} \right) \\ &+ \frac{2}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \sin \left(\frac{n\pi x}{L} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \times \exp\left(-\frac{Dn^2\pi^2t}{L^2}\right) \\ & \times \int_0^L f(x)\sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)dx \end{aligned} \quad (8)$$

만일 막에 있어서 기체농도 분포 $f(x)$ 가 상수 C_3 라면 투과 적산량 V 는 (1)식과 (8)식으로부터 다음과 같이 된다.

$$\begin{aligned} V &= A \int_0^t J(x=L) dt \\ &= \frac{AD(C_1-C_2)}{L} \\ & \times \left[t - \frac{L^2}{6D} \cdot \frac{C_1+2C_2-3C_3}{C_1-C_2} \times \left(1 + \frac{12}{\pi^2} \right. \right. \\ & \left. \left. \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left(-\frac{Dn^2\pi^2t}{L^2}\right) \right) \right] \end{aligned} \quad (9)$$

A 는 막면적이다. t 가 ∞ 일 때, (9)식은 다음식에 접근한다.

$$\begin{aligned} Q &= \frac{AD(C_1-C_2)}{L} \\ & \times \left(t - \frac{L^2}{6D} \cdot \frac{C_1+2C_2-3C_3}{C_1-C_2} \right) \end{aligned} \quad (10)$$

t 축에서 (10)식의 절편은 지연시간(time lag) θ 이고 확산계수와 다음의 관계가 성립한다.

$$\theta = \frac{L^2}{6D} \cdot \frac{C_1+2C_2-3C_3}{C_1-C_2} \quad (11)$$

$$\theta = \frac{L^2}{6D} \cdot \left\{ 1 + (1-k) \left(\frac{3\gamma}{1-\gamma} \right) \right\} \quad (12)$$

γ 은 압력비 $\frac{p_2}{p_1}$ 이고 k 는 막의 내면과 외면 사이의 기체분포 $\left(\frac{p_3}{p_2}\right)$ 의 초기 편차에 대한 파라메타이다. p_3 는 C_3 에 상당하는 가상의 평형 압력이다. $k=1$ 의 경우, $p_2=0$ 을 제외한 기체 분포의 평형 상태이다. (12)식의 2번째 항은 비평형상태를 나타내며 $k=1$ 인 경우 (12)식은 (13)식이 된다.

$$\theta = \frac{L^2}{6D} \quad (13)$$

확산계수 D 는 (13)식을 변형하여 얻을 수 있다.

$$D = \frac{L^2}{6\theta} \quad (14)$$

고진공 투과장치에서 (13)식은 초기압력 p_2 , p_3 가 실험상 0이기 때문에 항상 적용할 수 있다. 그러나 용적 투과장치의 경우 p_2 는 대기압이고 p_3 는 항상 p_2 와 평형상태에 있지 않다.

3. 실험

3.1 막의 제조

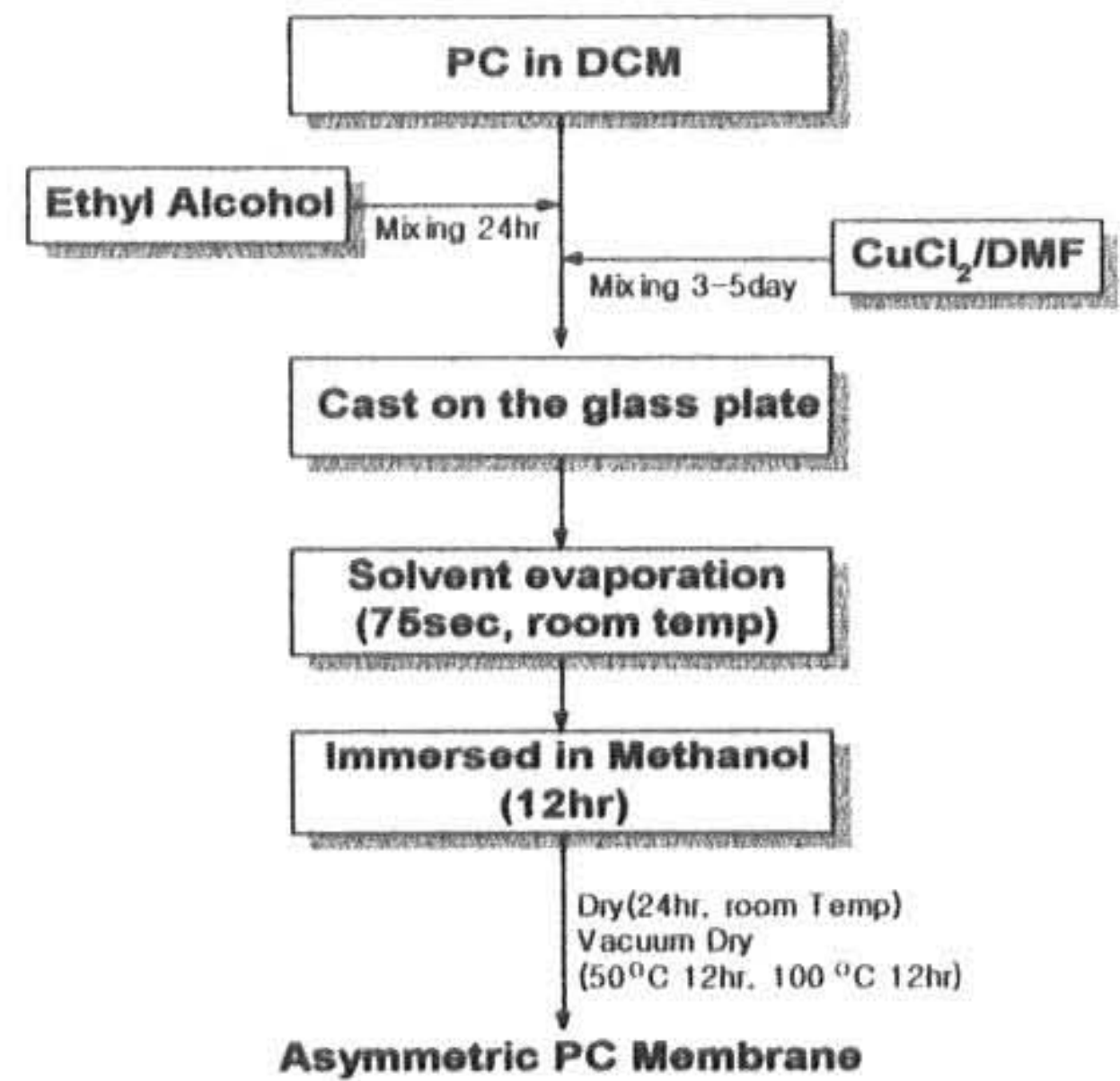
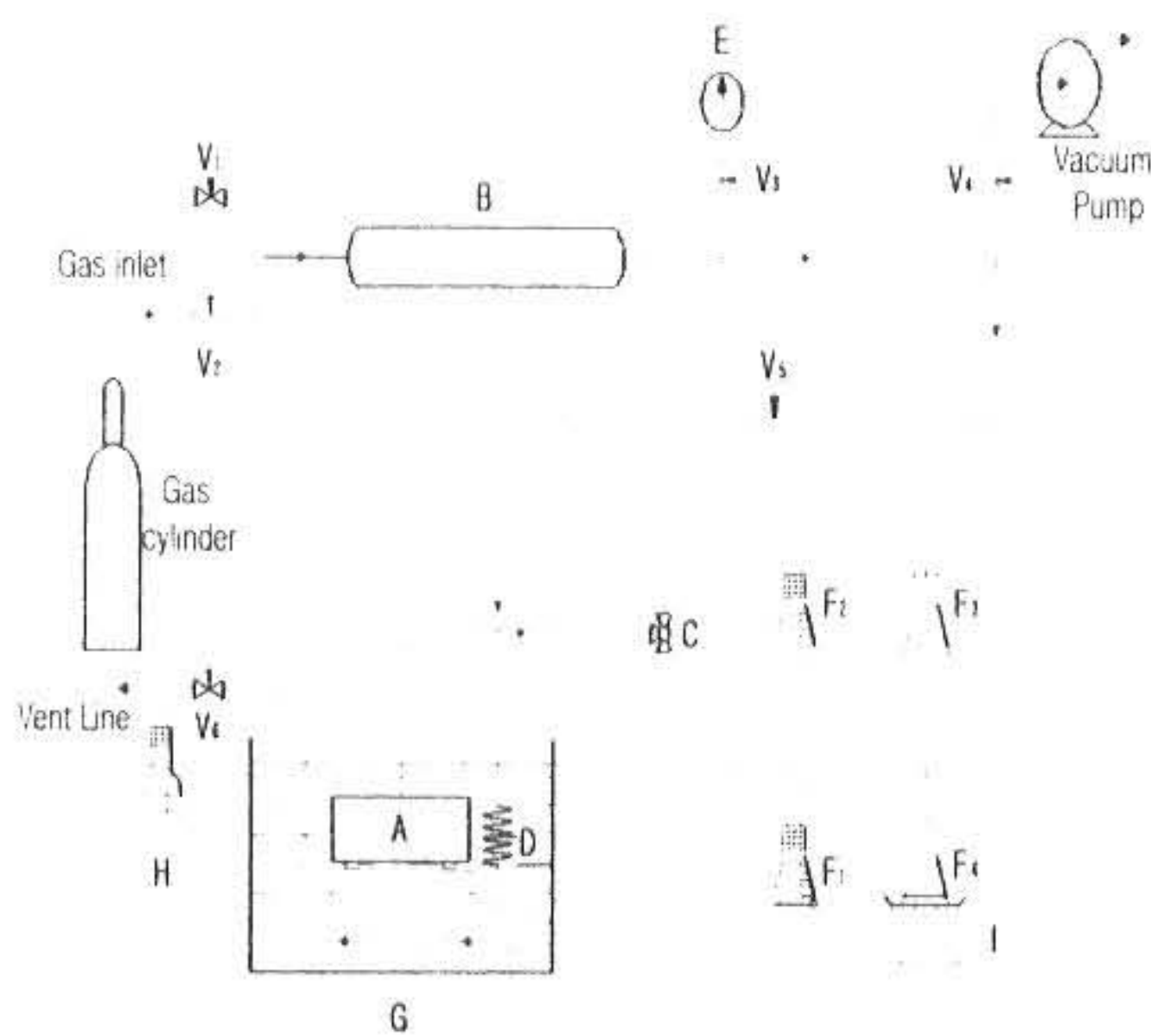


Fig. 1. Procedure of the preparation of asymmetric PC membrane.

PC막과 PC/metal salt막의 제조공정도는 Fig. 1과 같다. PC막을 만드는데 사용한 고분자 용액은 PC를 dichloromethane(CH_2Cl_2)에 용해시킨후 비용매인 에탄올을 넣고 24시간 교반하여 만들었다. PC/metal salt 막의 고분자 용액은 PC/ $CuCl_2$ / C_2H_5OH 용액에 $CuCl_2$ /DMF를 농도별로 첨가하여 만들었다. 이 용액을 유리판위에서 Garder knife로 일정한 두께가 되도록 캐스팅하여 얇은 필름을 만들고 실온에서 75초동안 용매를 증발시킨 다음 용고매체인 메탄올속에 12시간동안 담그었다. 이 필름을 유리판에서 떼어낸 후 진공건조기를 사용하여 $50^\circ C$ 에서 12시간 $100^\circ C$ 에서 12시간 건조하여 막을 만들었다.

3.2 실험장치

기체투과실험장치의 개략적인 구조는 Fig. 2와 같다. 투과셀은 스테인레스 스틸로 만든 플랜지 형태이며 윗판과 아랫판의 직경은 100mm이고 두께는 55mm이다. 투과측인 윗판의 유효투과면은 직경이 40mm이고 그 중앙에 직경 1mm의 구멍을 뚫어 코크 C와 관으로 연결하였다. 막의 지지체는 여과지를 사용하였으며 막과 플랜지 사이의 기밀을 유지하기 위하여 고



- A : Flange of permeability cell
- B : Gas tank
- C : 3-way cock
- D : Heat exchanger
- E : Pressure guage,
- F₁ ~ F₄ : Erlenmeyer flask
- G : Constant temperature bath
- H : Water trap
- I : Digital balance
- V₁ ~ V₆ : Valve

Fig. 2. Schematic diagram of volumetric permeability apparatus

압용 오-링을 사용하고 볼트와 너트로 조였다. 공급측인 아랫판에는 깊이가 5mm, 직경이 40mm인 원통형의 공간이 있으며 안쪽에는 직경 2mm의 구멍을 양단에 2개 만들어 공급기체의 유입 및 배출이 되도록 1/8 인치 관으로 연결하였다. 막을 투과한 기체의 양은 밀폐된 플라스크 F1에 있는 물을 기체의 투과체적만큼 F4로 밀어내는 양을 직시천칭으로 제어 측정하였다. 오일 트랩 H는 밸브 V6을 열었을 때 기

체의 역류를 방지하고 기체의 흐름을 확인하기 위하여 설치하였다.

3.3 실험방법

막을 투과셀에 장착하고 나서 모든 밸브 및 코크를 잠그고 V3만을 연 다음 확산펌프로 계내를 10^{-2} torr까지 진공으로 만들었다. 그리고 나서 기체 분배의 출구압력을 실험압력이 되도록 조절하고 밸브 V1을 열어 탱크 B에 기체를 유입하였다. 이때 계내의 공급기체 압력은 압력계 E로 측정하였다. 한편, 실험전에 투과셀의 온도는 항온조 G내에서 실험온도의 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 내로 3시간이상 지속되도록 조정하였다. 기체투과 실험은 밸브 V5를 열음과 동시에 코크 C를 F1 방향으로 하고 초시계와 직시천칭으로 투과시간에 따른 투과량을 연속적으로 측정하였다. 반복해서 실험을 하는 경우 정확한 확산계수를 얻기 위하여 지연시간(time lag)의 3배 이상 동안 기체의 탈착시간을 유지하였다. 실험에 사용한 산소와 질소는 신일가스 제품이며 순도가 99.8%이다.

4. 결과 및 고찰

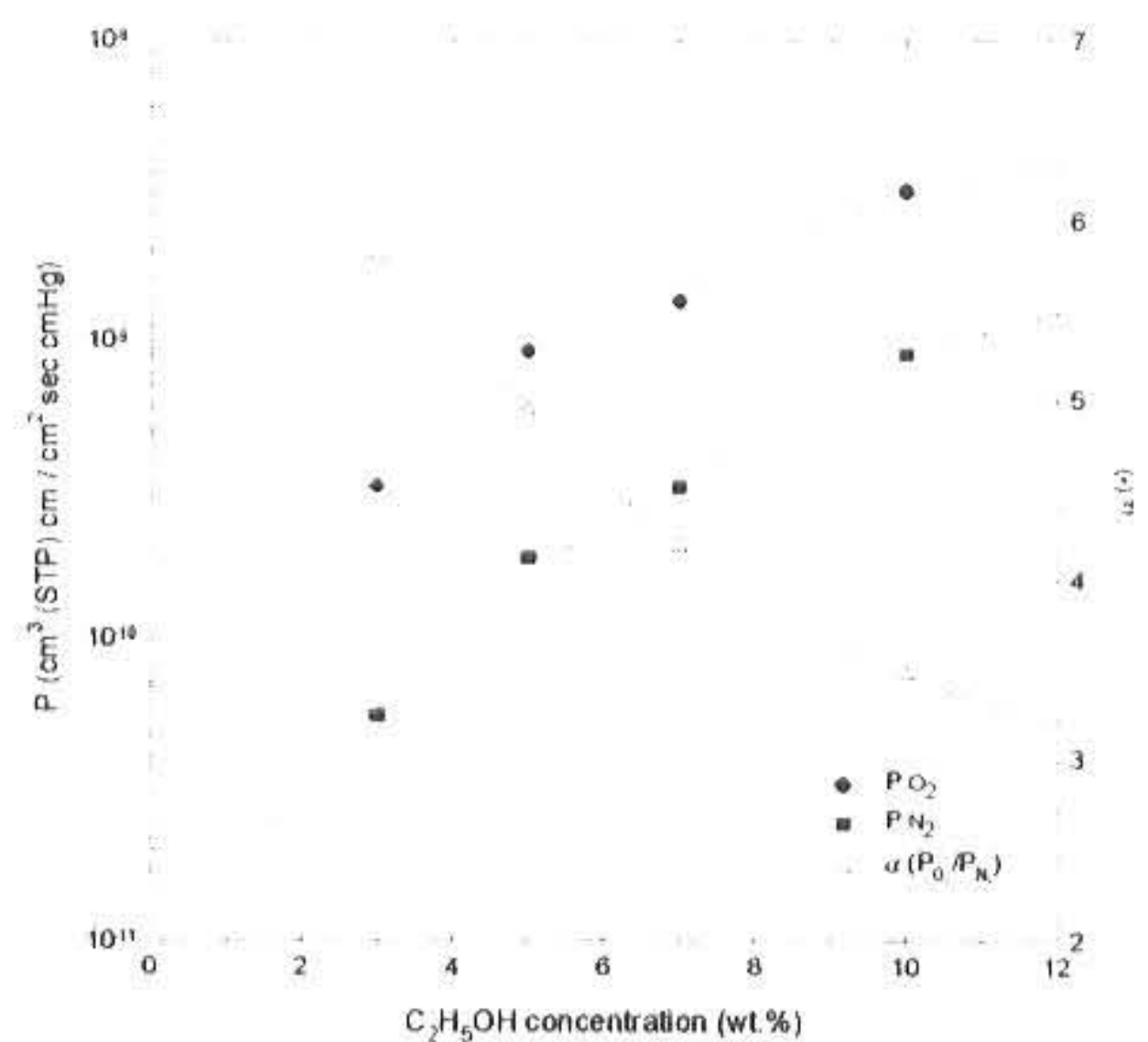


Fig. 3. Effect of C₂H₅OH concentration in the casting solution of PC/CH₂Cl₂/C₂H₅OH on gas separation performances at 25°C.

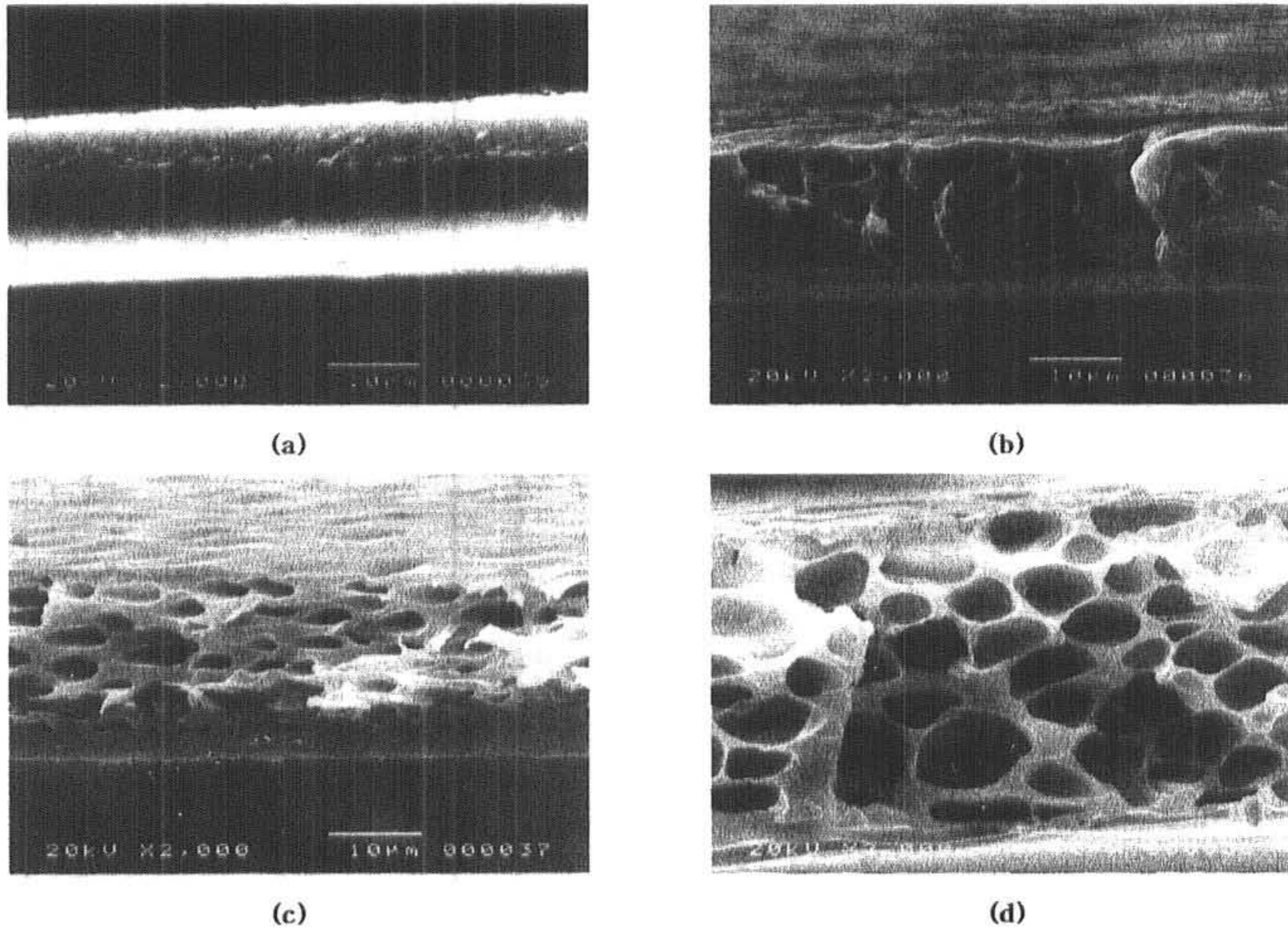


Fig. 4. Effect of C_2H_5OH concentration in the casting solution of PC/ CH_2Cl_2 / C_2H_5OH on membrane structure. C_2H_5OH concentration : (a) 3wt% (b) 5wt% (c) 7wt% (d) 10wt%.

Fig. 3은 PC/ CH_2Cl_2 용액에 비용매인 에틸알콜을 첨가하여 만든 막에서 에틸알콜의 농도에 따른 산소와 질소의 투과특성을 나타낸 것이다. PC/ CH_2Cl_2 / C_2H_5OH 용액중에 에틸알콜의 농도가 증가하면 산소와 질소의 투과계수는 증가하고 분리계수는 감소하였다. 이 결과에 의하면 PC/ CH_2Cl_2 용액에 에틸알콜을 첨가하면 그 양에 따라 막의 구조가 변한다는 것을 알 수 있다.

Fig. 4는 에틸알콜의 첨가농도에 따른 막의 단면구조를 나타낸 SEM사진이다. 그림에서 보는 바와 같이 막의 구조는 상부의 치밀층과 하부의 다공층으로 된 비대칭 막이며 에틸알콜의 농도에 따라 치밀층의 두께는 감소하고 다공층의 두께는 증가하였다. 이 현상은 PC/ CH_2Cl_2 / C_2H_5OH 계의 막 형성과정에서 에틸알콜의 농도가 높을수록 액-액 분리 속도가 빨라져서 나타낸 것이다. 그러므로 에틸알콜의 농도가 어느 한계 이상되면 막형성이 나빠지고 표면에

결점이 생겨서 막의 분리 성능이 급격히 저하하게 된다.

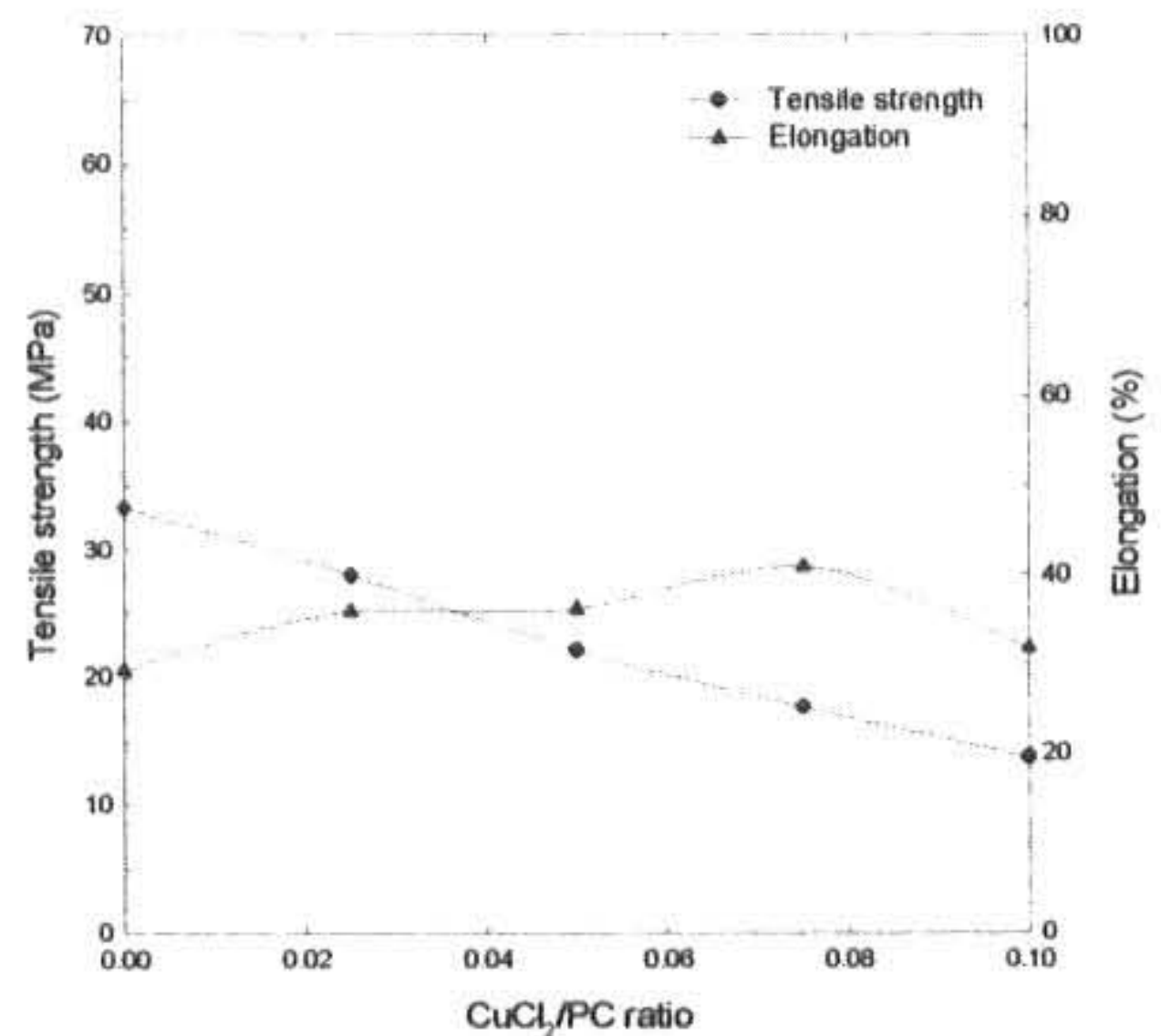


Fig. 5. Effect of the ratio of $CuCl_2/PC$ in the membrane on tensile strength and elongation at break.

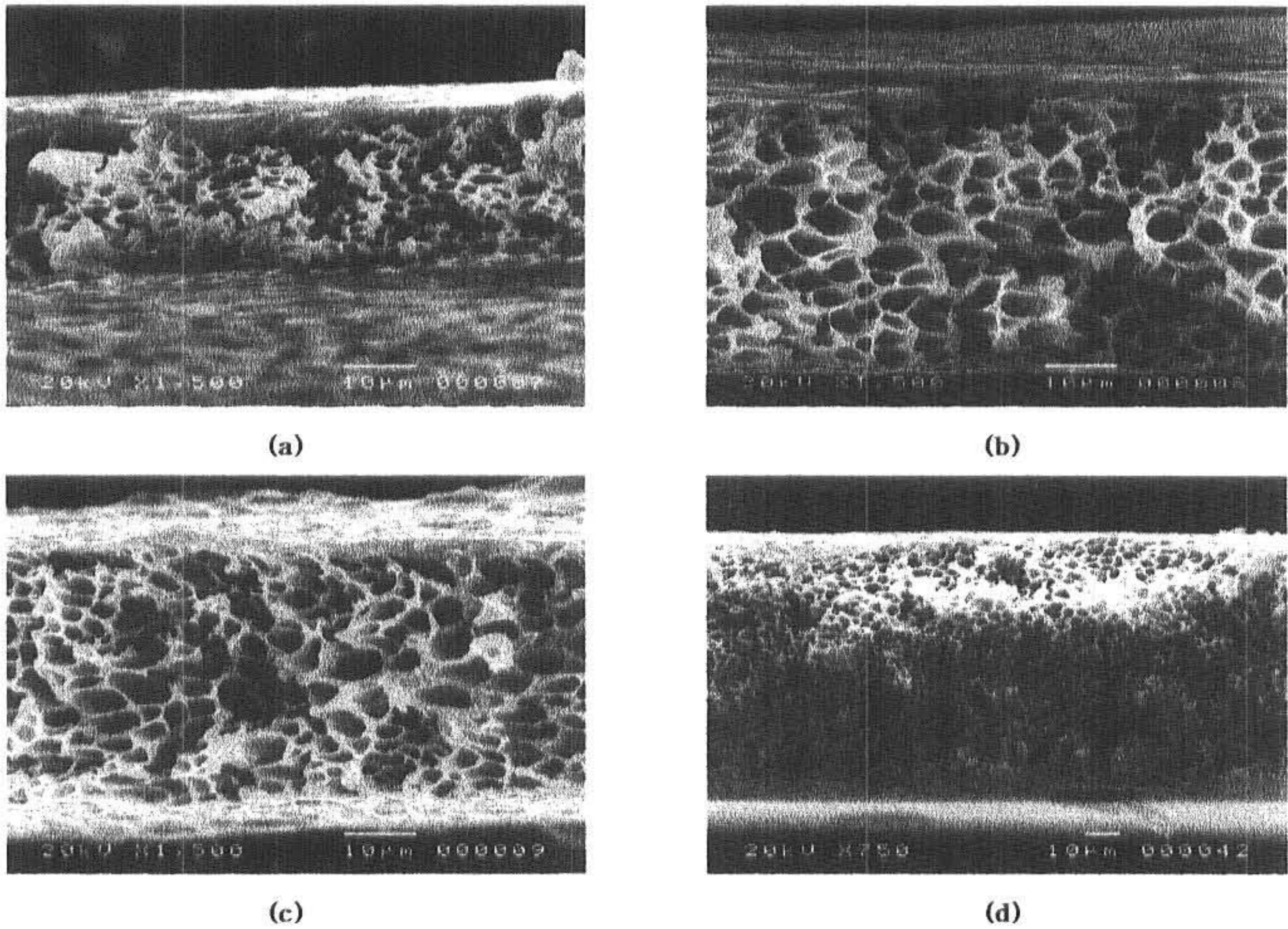


Fig. 7. Effect of CuCl_2/PC weight ratio in the casting solution of $[\text{PC}/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]/[\text{CuCl}_2/\text{DMF}]$ on membrane structure. CuCl_2/PC weight ratio : (a) 0.025 (b) 0.05 (c) 0.075 (d) 0.1.

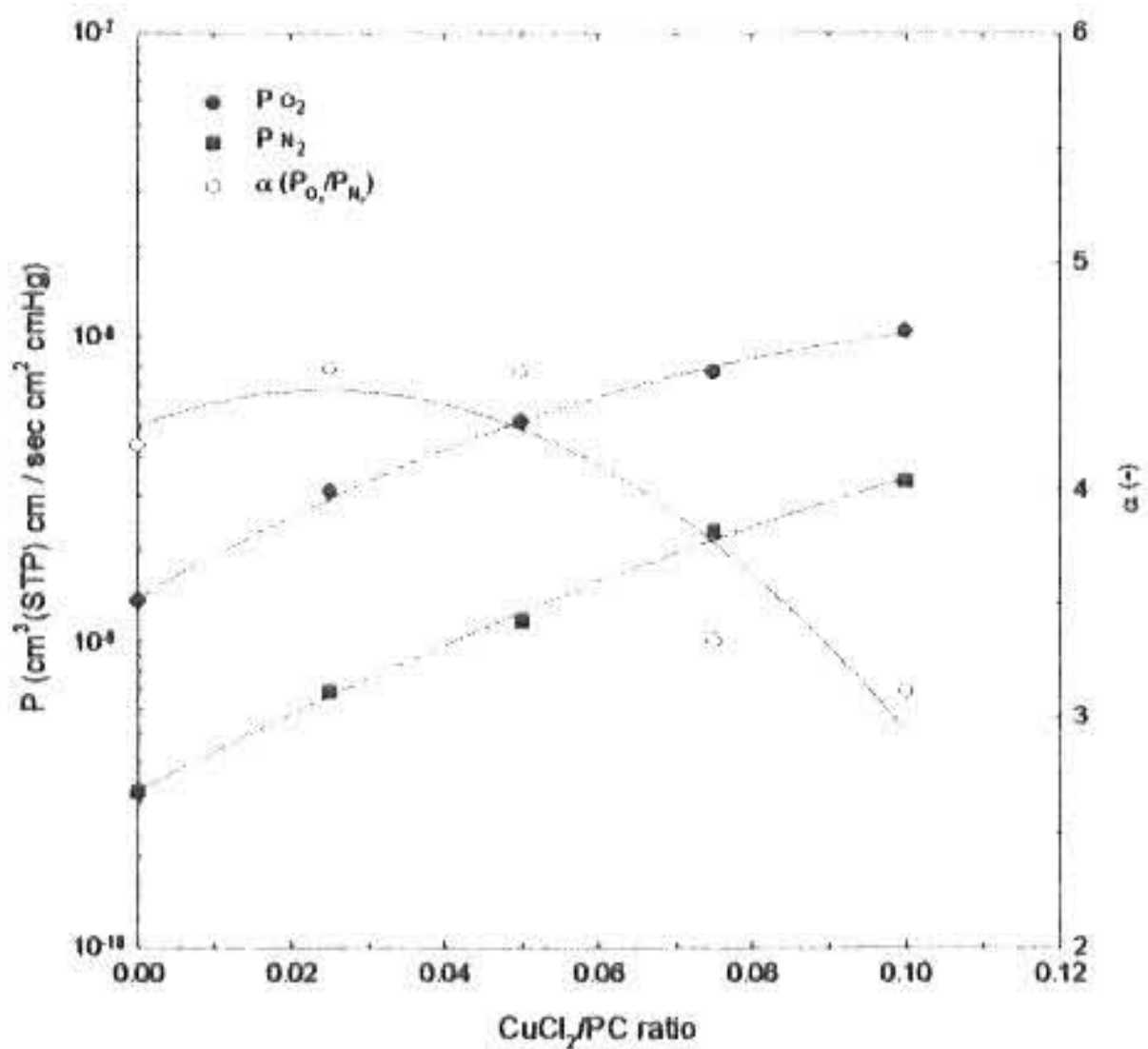


Fig. 6. Effect of CuCl_2/PC weight ratio in the casting solution of $[\text{PC}/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]/[\text{CuCl}_2/\text{DMF}]$ on gas permeability and separation factor at 25°C .

Fig. 5는 $\text{PC}/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 용액에 CuCl_2/DMF 를 첨가하여 만든 막의 인장강도와 신장율을 나타낸 것이다. 막에서 CuCl_2/PC 의 비가 증가하면 인장강도는 감소하고 신장율은 증가하며 CuCl_2/PC 의 비가 0.075일 때 최대값인 41%를 나타내었다. 이러한 현상은 고분자 매트릭스내에 CuCl_2 의 착화합물이 형성되어 물리적인 성질이 변하였기 때문이다.

Fig. 6은 $\text{PC}/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 용액에 CuCl_2/DMF 를 첨가하여 만든 막에서 CuCl_2/PC 의 비에 따른 산소와 질소의 투과계수와 분리계수를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 CuCl_2/PC 의 비가 증가하면 산소와 질소의 투과계수는 증가하였다. 그러나 분리계수는 CuCl_2/PC 의 비가 0.05일 때 최대값을 나타내었다. 막의 성능이 최적인 상태는 CuCl_2/PC 의 비가 0.05일 때이며, 이 때 막의 산소 투과계수는 순수 PC 막의 3.9배인 $5.25 \times 10^{-9} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot$

sec · cmHg 이고 분리계수는 4.5이다. CuCl₂/PC의 비가 0.05일 때 산소의 투과계수가 순수 PC막보다 개선된 것은 고분자내의 착화합물이 산소의 촉진수송과 어떤 상관관계가 있음을 나타낸다.

Fig. 7은 PC/CH₂Cl₂/C₂H₅OH 용액에 CuCl₂/DMF를 첨가하여 만든 막의 단면구조를 SEM 사진으로 보여준 것이다. SEM사진에 의하면 막의 단면구조는 CuCl₂/PC의 비가 증가하면 치밀층의 두께는 감소하고 다공층의 두께는 증가하는 경향을 나타내었다. 그러므로 막을 통한 산소와 질소의 투과플럭스가 증가하였다. 그러나 분리계수는 첨가한 CuCl₂/DMF가 고분자 매트릭스에 착화합물을 형성하여 CuCl₂/PC의 비가 0.05일 때까지는 증가하다가 그 이후는 막의 치밀층 감소로 인한 기체 투과플럭스의 증가로 감소하였다.

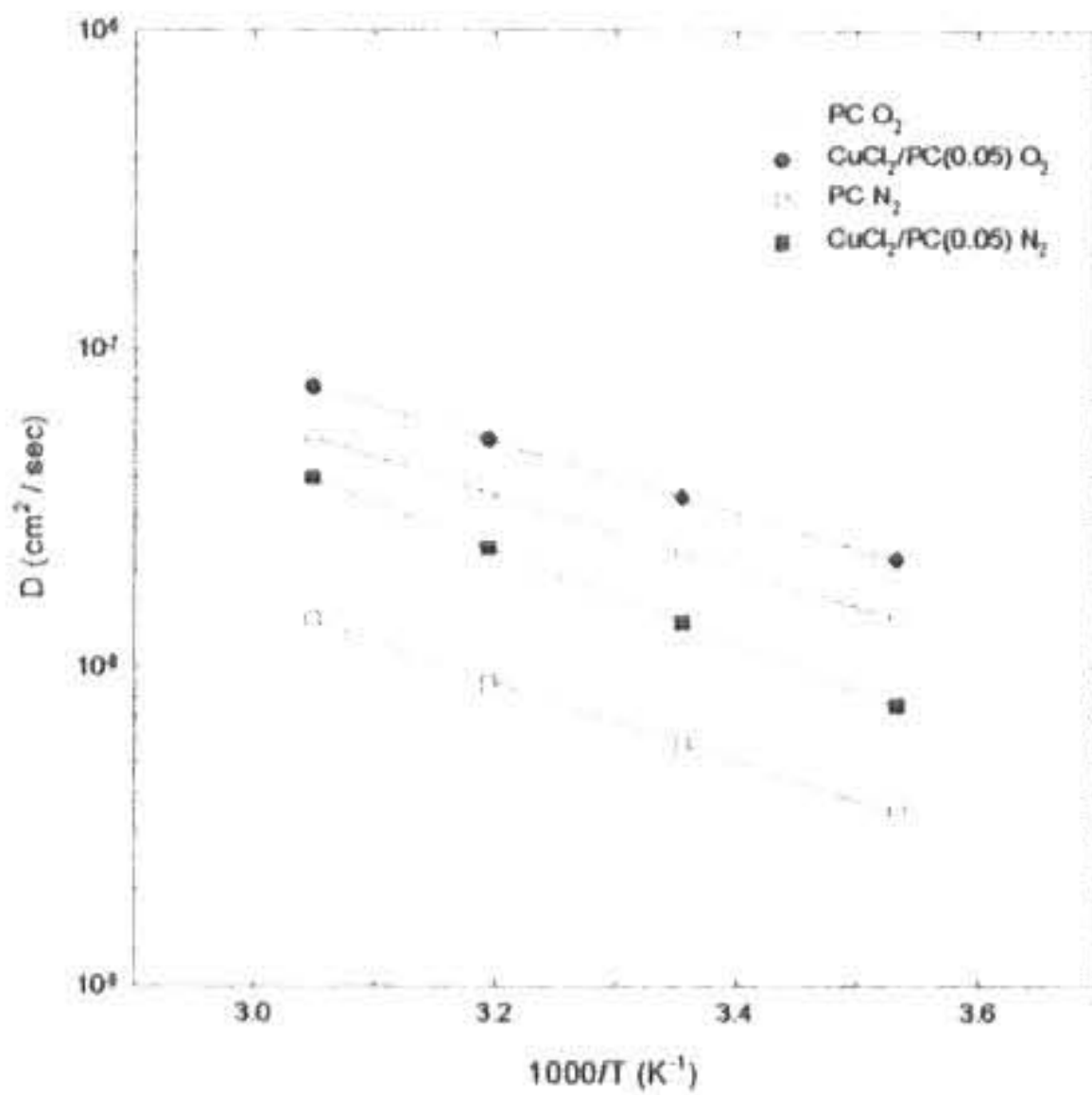


Fig. 8. Arrhenius plot of diffusion coefficients for O₂ and N₂ in the membranes at 25°C.

Fig. 8은 막을 통한 산소와 질소의 확산계수를 온도에 대해 나타낸 것이다. 확산계수는 온도에 따라 선형적으로 증가하여 순수 PC막보다 CuCl₂/PC의 비가 0.05인 막이 확산계수가 크다는 것을 알 수 있다. 이것은 막의 치밀층이 얇아지고 다공층이 두터워졌기 때문이다.

Fig. 9는 막에서 산소와 질소의 용해도 계수

를 온도에 대하여 나타낸 것이다. 용해도계수는 온도에 따라 선형적으로 감소하며 순수 PC막보다 금속염이 첨가된 막이 용해도 계수가 크다는 것을 알 수 있다. 이 현상은 고분자내에 금속염의 착화합물이 만들어져 산소의 친화성이 향상되었기 때문이다.

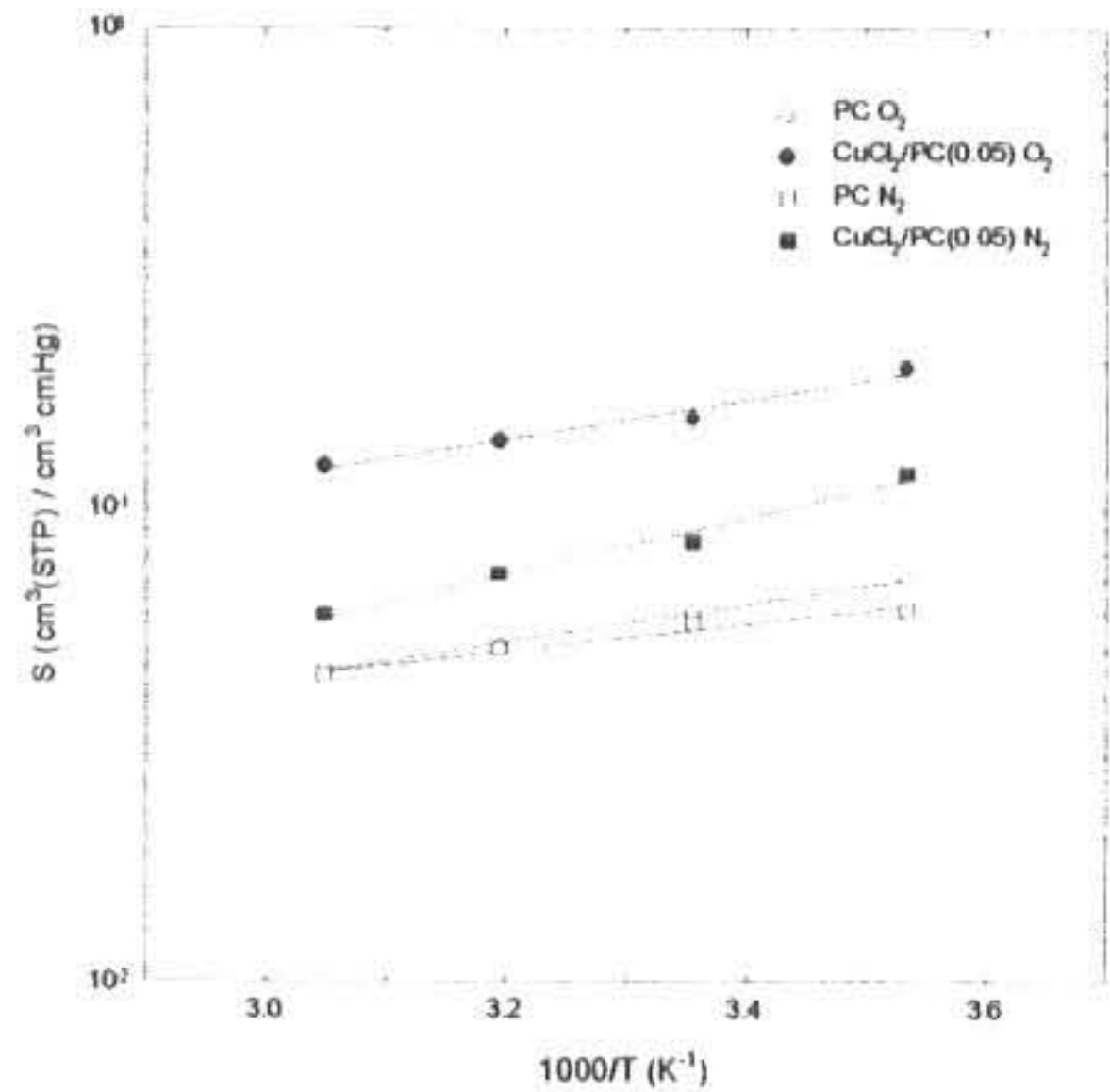


Fig. 9. Arrhenius plot of solubility coefficients for O₂ and N₂ in the membranes at 25°C.

5. 결론

- (1) PC/CH₂Cl₂ 용액에 비용매인 에탄올을 첨가한 캐스팅 용액중에 에탄올의 농도가 증가하면 액-액 상분리 속도가 빨라져서 비대칭막의 치밀층은 얇아지고 다공층은 두터워진다.
- (2) 금속염을 함유한 PC막에서 CuCl₂/PC의 비가 증가하면 인장강도는 감소하고 신장율은 증가하며, CuCl₂/PC의 비가 0.075일 때 최대값인 41%를 나타낸다.
- (3) 금속염을 함유한 PC막에서 CuCl₂/PC의 비가 0.05일 때 산소투과계수는 순수 PC막의 3.9배인 $5.25 \times 10^{-9} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 이고 분리계수는 순수 PC막의 4.1보다 큰 4.5이었다.

- (4) 금속염을 함유한 PC막에서 산소투과계수와 분리계수의 개선은 고분자내에 형성된 착화합물과 산소사이의 친화력 향상으로 용해도계수가 증가하였기 때문이다.

Nomenclatures

- A : permeation area, cm^2
 C : concentration, mol/cm^3
 C_1, C_2 : concentration of the gas on the high pressure and low pressure side of membrane, mol/cm^3
 C_3 : concentration of the gas in the membrane, mol/cm^3
 D : diffusion coefficient, cm^2/sec
 J : diffusion flux, $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$
 L : membrane thickness, cm
 P : permeability, $\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$
 P_A, P_B : permeability of components A and B, respectively, $\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$
 p : pressure, Kg/cm^2
 p_1, p_2 : partial pressure on the high pressure and low pressure side of the permeation cell, Kg/cm^2
 S : solubility coefficient, $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3 \text{cmHg}$
 T : absolute temperature, K
 t : permeation time, sec
 t_D : evaporation time of solvent, sec
 V : quantity of gas permeated at time t, cm^3/sec
 x : distance measured from the incoming side of membrane, cm
 α : ideal separation factor, -
 θ : time lag, sec

참고문헌

1) Yang, W. H., Smolen, V. F. and Peppas, N. A., Oxygen permeability coefficients of polymers for hard and soft contact lens

applications, *J. of Memb. Sci.*, **9**, 53-67 (1981).
 2) Kimura, S. G. and Browall, W. R., Membrane oxygen enrichment, *J. of Memb. Sci.*, **29**, 69-77 (1986).
 3) Nishide, H., Kuwahara, M., Ohyanagi, M., Funada, Y., Kawakami, H. and Tsuchida, E., Oxygen permeation in the membrane of poly(octylmethacrylate-co-4-vinylpyridine)-salicylaldehydeethylene diimine cobalt complex, *Chem. Soci. of Japan, Chemistry letters*, 43-46 (1986).
 4) Lee, C. L., Chapman, H. L., Cifuentes, M. E., Lee, K. M., Merrill, L. D., Ulman, K. L., and Venkataraman, K., Effects of polymer structure on the gas permeability of silicone membranes, *J. of Memb. Sci.*, **38**, 55-70 (1988).
 5) Stern, S. A., Shah, V. M., and Hardy, B. J., Structure-Permeability relationships in silicone polymers, *J. of Polymer Sci.*, **25**, 1263-1298 (1988).
 6) Nishide, H., Kawakami, H., Sasame, Y., Ishiwata, K. and Tsuchida, E., Facilitated transport of molecular oxygen in cobalt-perphyrin/poly(1-trimethylsilyl-1-propyne), *J. of Polymer Sci.*, **74**, 71-82 (1992).
 7) Lai, J. Y., Huang, S. J. and Chen, S. H., Poly(methylmethacrylate)/(DMF/metal salt) complex membrane for gas separation, *J. of Memb. Sci.*, **74**, 71-82 (1992).
 8) Kamizawa, C., Matsuda, M., Lee, W. T., Mizukami, F. and Niwa, S., Preparation of oxygen enrichment membrane containing fixed metal complex carriers, *J. of Memb. Sci.*, **15(1)**, 34-38 (1990).
 9) Lai, J. Y., Chen, S. H., Lee, M. H. and Shyu, S. S., Preparation of polycarbonate/metal salt gas separation membranes, *J. of Appl. Polymer Sci.*, **47**, 1513-1522 (1993).
 10) Osada, Y. and Nakagawa, T., Membrane science and technology, Marcel dekker, New York, pp. 241-245 (1992).

- 11) Crank, J., The mathematics of diffusion, 2nd edi., Oxford, London, pp. 47-53 (1975).
- 12) Daynes, H. A., The process of diffusion through a rubber membrane, *proceeding of the Royal society of London*, **97**, 286-306 (1920).

(2000년 12월27일 접수, 2001년 2월19일 채택)