

의료용 산소센서를 이용한 폴리프로필렌계 고분자막의 산소투과도 및 그의 온도변화 특성 연구

이진하 · †김태진

동남보건대학 환경관리과, 수원대학교 화학공학과
(접수 : 2003. 12. 2., 게재승인 : 2004. 2. 26.)

A Study on Oxygen Permeability of Polypropylene Membranes and their Temperature Dependency using Medical Oxygen Sensor

Jin-Ha Lee and Tai-Jin Kim†

Department of Environmental Science, Dongnam Health College

† Department of Chemical Engineering, The University of Suwon, Whaseong 445-743, Korea

(Received : 2003. 12. 2., Accepted : 2004. 2. 26.)

The oxygen permeation characteristics of BOPP, OPP and CPP membranes were studied against various thicknesses and temperatures. The experimental results showed that the present method of using electrochemical oxygen sensor was a convenient method for measurement of membrane permeability of oxygen and its activation energy, while the thickness dependency on permeability has an order of BOPP > CPP > OPP. And the activation energy of oxygen permeability showed different values for each membrane ranging from 13.1 kJ/mol to 28.5 kJ/mol, without depending on membrane thickness, presumably due to its depending upon membrane material itself.

Key Words : Galvanic, permeability, oxygen sensor, membrane

서 론

전기화학적 산소센서는 개별 편차가 매우 적고 재현성이 우수하여 주위 환경에 대해 매우 안정적으로 동작하며, 신호가 직선적이고 구조 및 취급이 간단하여 현재 ppm 단위의 저농도 산소 분석용 또는 의료용 산소센서로 널리 사용되고 있다.

이러한 전기화학적 산소센서는 산소의 선택적 투과를 이용하는 데 이때 산소의 투과 현상은 Fick의 법칙에 의한 용해확산기구 (solution-diffusion mechanism)에 따른다. 이 때 산소 분자의 투과 현상은 일반적인 비공성 (non-porous) 고분자막에서의 기체 분자의 투과 과정과 동일한 것으로서 전기화학적 반응 속도에 비하여 매우 느린 과정이므로 산소센서의 전체적인 특성은 막에 의존한다(1).

따라서 일반적인 산소센서에 비하여 보다 빠르고 정확한

응답 특성이 요구되는 의료용 산소센서에서는 고분자 막의 물성이 무엇보다 중요하며, 막의 물성, 기능성, 제조방법 그리고 적용성 등 여러 분야에 걸쳐 다양하게 연구되어 왔다 (2-7). 특히 의료용 산소 센서에 사용되는 고분자 막은 신뢰성을 확보하기 위하여 기계적 강도, 투과도 및 선택도가 높아야 하지만, 일반적으로 고분자막에서 투과도와 선택도는 서로 상반된 경향을 가지고 있다.

본 연구에서는 산소의 투과성이 우수하고, 출력 전류 값이 산소농도에 대해 직선적이며, 저농도 산소를 정확하게 측정하는 의료용 산소센서를 개발하기 위하여 갈바닉형 산소센서를 이용한 방법으로 현재 의료용 심폐기 재질로 사용되고 있는 polypropylene계의 고분자인 Biaxially oriented polypropylene (BOPP), Oriented polypropylene (OPP), Cast polypropylene (CPP)을 선택하여 막 두께, 온도 그리고 산소 농도 변화에 대한 산소 투과특성을 연구하고자 하였다.

재료 및 방법

재료 및 장치

의료용 산소센서에 적용될 수 있는 고분자막의 산소 투과

† Corresponding Author : Department of Chemical Engineering,
The University of Suwon, Whaseong 445-743, Korea
Tel : +82-31-220-2294, Fax : +82-31-220-2528,
E-mail : tjkim@suwon.ac.kr

특성을 연구하기 위해 사용된 고분자 막은 (주)서통에서 제조된 것으로, BOPP, OPP, CPP 3종이었으며 산소투과특성의 측정에는 Fig. 1과 같은 갈바닉형 산소센서를 사용하였다. 이때 산화전극인 납은 Pb 99.99%의 고순도 납을 사용하였으며 환원전극인 금 (Au)은 직경이 4 mm인 disk형태로 가공하여 15 mm 아크릴 관에 넣고, 이를 아세탈 몸체에 충전물 (Epoxy 수지 ; ITW Devcon S-209)을 사용하여 고정하였다.

전극의 내부 전해질로는 1 M KOH을 사용하였고, 센서 몸체는 강알칼리인 KOH 전해액을 장시간에 걸쳐 안정적으로 보관하기 위해서 polyvinyl chloride로 제작하였다.

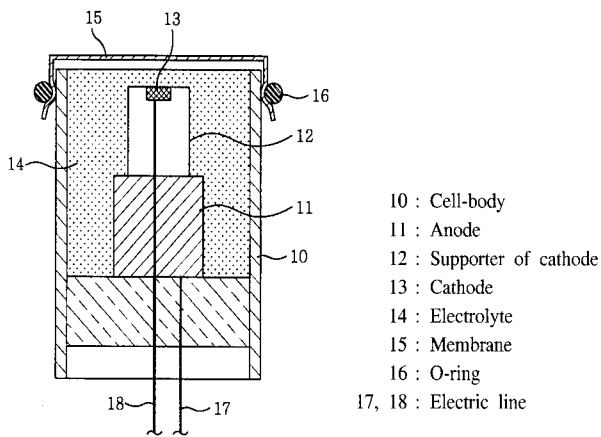


Figure 1. Schematic diagram of medical oxygen sensor.

측정시스템 구성 및 제어

갈바닉형 산소센서를 일정한 온도로 유지되는 100 mL 유리 항온조에 설치한 다음 항온순환조 (JEIO TECH RBC-10)를 사용하여 일정한 실험온도(15, 25, 35°C)가 유지될 수 있도록 하였다. 또한 두 개의 정밀한 유량계 (Manostat 751-075)로 일정비의 산소와 질소의 혼합가스가 300 mL/min의 유량으로 일정하게 유리 항온조내로 유입되도록 하였으며 교반기(CAT Zipperer M6)를 1000 rpm으로 회전시켜 교반하였다. 시스템의 자세한 구성은 Fig. 2와 같다.

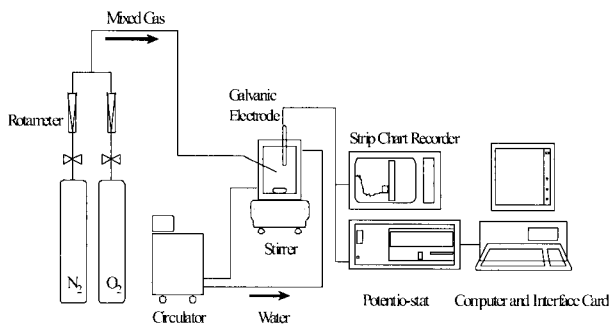


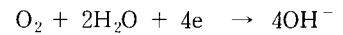
Figure 2. Schematic diagram of experimental set-up.

전극의 전기화학적 반응

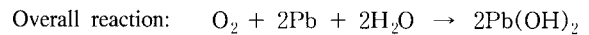
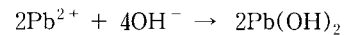
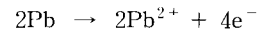
갈바닉형 산소센서는 산소가 전극 위에서 반응할 경우에 생성되는 반응 전류에 의해 산소를 검출하는 방식으로 외부

전원이 불필요하고, 출력이 산소농도에 비례한다. 본 연구에서는 금(Au)을 음극으로 납(Pb)을 양극으로 전해액은 KOH를 사용하였고, 이때 전극 표면에서 일어나는 전기화학적 반응은 다음과 같다.

Cathodic reaction(reduction):



Anodic reaction(oxidation):



산소투과도 측정

전극의 동작은 Fig. 3과 같이 일차원적 모델(one-dimensional model)로 고려될 수 있다.

1. 음극의 표면은 균일하고 전해질 층의 두께는 막의 두께에 비하여 훨씬 작으므로(8) 일정 유속 이상을 유지한다면 전해질 층에 의한 확산저항은 상대적으로 무시할 수 있다(9).
2. 막과 외부용액 계면에서의 수력학적 경계층의 두께는 일정 이상의 유속에서 무시할 수 있다(9).
3. 음극의 직경이 확산거리에 비하여 훨씬 크다.
4. 음극표면의 산소분압은 0이다.

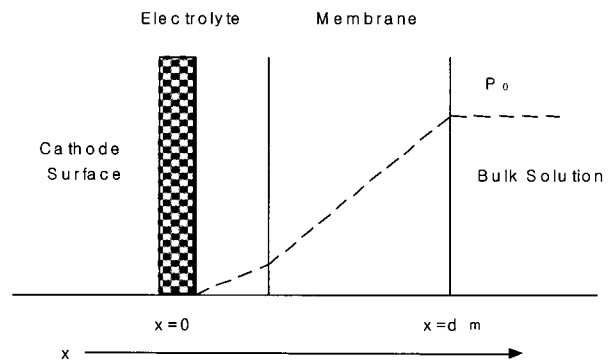


Figure 3. One dimensional oxygen flux model to cathode surface.

전극에서의 전류는 위의 가정에 의해 음극표면의 flux에 비례하므로 Fick의 제 2법칙을 산소의 분압 변화에 적용하면 다음과 같다.

$$\frac{\partial P}{\partial t} = D_m \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} \tag{1}$$

I.C. : $P = 0$ at $t = 0$

B.C.1 : $P = 0$ at $x = 0$

B.C.2 : $P = P_0$ at $x = d_m$

위의 조건에서 식(1)의 편미분 방정식의 해는 다음 식과

같다(10).

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

이때 발생하는 전류는 음극표면에서의 산소 flux에 비례하므로 다음 식으로 나타낸다(11).

$$I = nFA P_m \left(\frac{\partial P}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (3)$$

식(2)를 미분하여 식(3)에 대입하면 시간에 따른 전류의 변화 I_t 는 다음과 같이 유도된다.

$$I_t = nFA \left(\frac{P_m}{d_m} \right) P_o \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-n^2\pi^2 D_m t/d_m^2) \right] \quad (4)$$

정상상태 (steady state)에서 산소분압과 전류의 관계는 다음 식과 같다.

$$I_s = nFA \left(\frac{P_m}{d_m} \right) P_o \quad (5)$$

식(5)를 전류 대 산소분압의 형태로 정리하여 미분하면 다음 식과 같다.

$$\left(\frac{dI}{dP} \right) = \frac{P_m \cdot n \cdot F \cdot A}{d_m} \quad (6)$$

따라서 다양한 P_o 의 조건에서 산출한 I_s 의 기울기를 이용해서 다음 식으로 막에 대한 산소 투과도 P_m 을 산출할 수 있다(12).

$$P_m = \left(\frac{dI}{dP} \right) \left(\frac{nFA}{d_m} \right) \quad (7)$$

산소투과도의 온도의존성

투과도의 온도 의존성은 Arrhenius equation 적용하여 식(8)에서 산소의 투과에 대한 활성화 에너지 (Activation energy) 값으로 비교하였다.

$$P_m = P_o e^{-\frac{E}{RT}} \quad (8)$$

$$\ln(P_m) = \ln(P_o) - \left(\frac{E}{R} \right) \frac{1}{T} \quad (9)$$

식(9)에서 $\ln(P_m)$ 과 $1/T$ 의 기울기 $(-\frac{E}{R})$ 로부터 고분자막의 산출하면 활성화에너지(E)를 구할 수 있다.

결과 및 고찰

폴리프로필렌의 산소 투과특성

Fig. 4는 각각 15, 20, 40 μm 의 두께를 가지는 BOPP 막을 산소 센서에 부착시킨 후, 각 온도 (15, 25, 35°C)에서 측정된 정상 상태의 전류 (I_s) 값을 산소분압 (P_o)에 대하여 도시한 것이다.

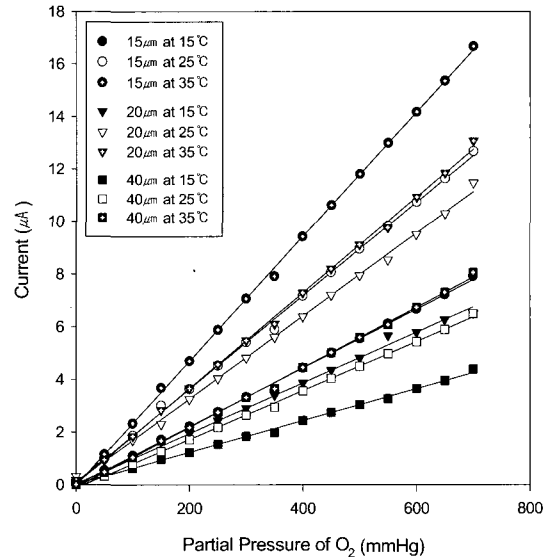


Figure 4. Partial pressure of oxygen vs. steady state current with various thickness of BOPP at 15°C, 25°C and 35°C.

Fig. 5는 각각 20, 25, 40 μm 의 OPP막을 사용했을 때 각 온도별 전류를 산소분압에 대하여 도시한 것으로, 이를 참조하면 OPP막도 BOPP막과 유사하게 일정한 온도에서 막의 두께가 얇을수록 높은 전류 값을 나타냄을 알 수 있었다.

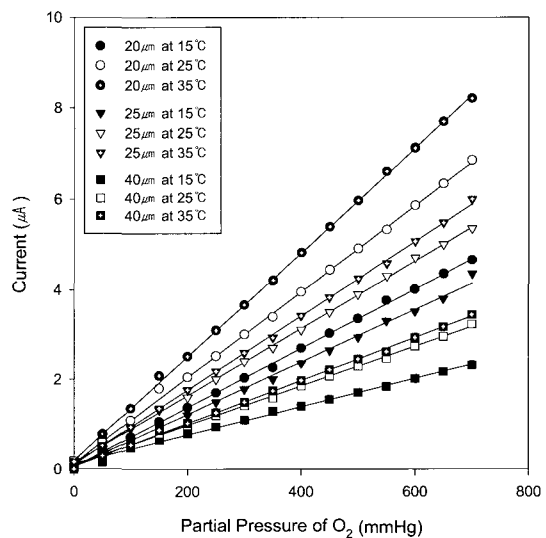


Figure 5. Partial pressure of oxygen vs. steady state current for various thickness of OPP at 15°C, 25°C and 35°C.

Fig. 6은 각각 20, 25, 30 μm 의 CPP 막을 사용하여 측정했을 때, 각 온도별 전류를 산소분압에 대하여 도시하였다. CPP 막은 BOPP나 OPP와는 다르게 막의 두께에 따른 전류의 변화가 비교적 작게 나타났다. 전반적으로 전류와 산소농도는 뛰어난 선형성 ($R = 0.999$ 이상)을 나타내었다.

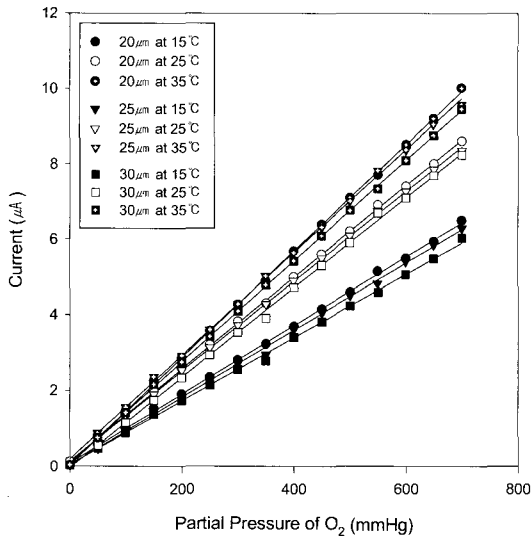


Figure 6. Partial pressure of oxygen vs. steady state current for various thickness of CPP at 15°C, 25°C and 35°C.

Table 1. Comparison of oxygen permeability of membranes

Membrane	Temperature (°C)	Thickness (μm)	Permeability (barrer)
BOPP	15	15	0.78
		20	0.91
		40	1.13
	25	15	1.23
		20	1.47
		40	1.72
	35	15	1.64
		20	1.68
		40	2.11
OPP	15	20	0.61
		25	0.68
		40	0.59
	25	20	0.89
		25	0.88
		40	0.83
	35	20	1.07
		25	0.96
		40	0.89
CPP	15	20	0.84
		25	1.03
		30	1.16
	25	20	1.13
		25	1.37
		30	1.65
	35	20	1.30
		25	1.57
		30	1.84

폴리프로필렌 막의 각 온도 및 두께에서의 투과도는 식(5)와 Fig. 4 ~ Fig. 6의 기울기를 이용하여 계산하였으며, Table 1에 이를 요약하였다. 본 연구와 같이 전기화학적 산소센서

를 이용한 산소 투과도 측정법은 기존의 압력법에 비하여 간편한 방법임을 알 수 있었다. 한편, Table 1을 참조하면 BOPP 막의 경우 두께가 두꺼울수록 투과도가 높은 반면 OPP는 비교적 일정한 투과도를 나타내었고 CPP는 투과도가 두께에 따라 증가하지만 그 정도는 BOPP에 비하여 작음을 알 수 있었다.

따라서 BOPP의 산소투과도는 세 종류의 프로필렌 중에서 두께에 가장 크게 의존하였다. Jung 등(12)은 폴리프로필렌 필름의 산소 확산도를 두께에 따라 측정된 결과 15 ~ 60 μm 의 범위에서 산소 확산도가 두께에 따라 증가함을 관찰하였다. 특히 BOPP 필름의 경우 불균일한 층상 구조를 가지고 있어 산소 확산도가 두께에 따라 증가함을 밝힌 Jung등(12)의 연구 결과와 일치하였다.

폴리프로필렌 산소 투과도의 온도 의존성

Table 1의 각 폴리프로필렌 막의 투과도 ($\ln P_m$)를 온도 ($1/T$)에 대하여 도시하여 각 폴리프로필렌의 산소 투과도에 대한 활성화에너지를 Table 2에 요약하였다. Table 2를 참조하면 폴리프로필렌의 산소투과도에 대한 활성화에너지는 13.1 kJ/mol에서 28.5 kJ/mol 사이의 값이었으며 BOPP가 OPP나 CPP보다는 큰 값을 나타냈다. 그러나 투과도와는 달리 대체로 막의 두께 변화에 크게 의존하지는 않음을 알 수 있었다. 이는 활성화 에너지가 두께와 무관하게 고분자의 물성에 의존하기 때문인 것으로 추정된다. 통상적으로 고분자의 활성화 에너지는 넓은 온도 범위와 복잡한 제어장치로서 구할 수 있는데 반하여(13), 본 연구에서는 전기화학적 산소센서를 이용하여 일차적으로 상온부근의 온도별 산소투과도를 구한 후 그를 이용하여 활성화 에너지를 간편하게 구할 수 있는 방법을 폴리프로필렌으로서 제시하였다. 그러나 본 연구는 산소전달에만 국한되므로 일반적인 압력법과 같이 다양한 기체에 대한 전달현상을 연구할 수 없는 한계성을 갖고 있었다.

Table 2. Comparison of activation energy

Membrane	Thickness (μm)	Activation Energy (kJ/mol)
BOPP	15	28.5
	20	23.3
	40	23.8
OPP	20	21.5
	25	13.1
	40	15.6
CPP	20	16.7
	25	16.2
	30	17.6

요약

의료용 갈바너형 산소센서를 이용하여 BOPP, OPP 및 CPP 막의 두께와 온도 변화에 따른 산소 투과 특성을 연구한 결과, 전류와 산소농도의 탁월한 선형관계 ($R > 0.999$)로부터 구한 산소 투과도는 BOPP > OPP > CPP의 순으로 막의 두께에 의존하는 것으로 나타났다. 본 전기화학적 산소투과도 측정방법은 기존의 압력법에 비하여 간편한 실험방법임

을 확인하였다. 한편, 산소 투과도에 대한 활성화에너지는 13.1 kJ/mol에서 28.5 kJ/mol 사이의 값으로, 각 막에 따라 다른 값을 나타냈지만 같은 종류의 막에서 두께에 의존하지는 않았다. 이는 고분자의 활성화 에너지는 고분자가 갖고 있는 고유의 물성에 의존하기 때문인 것으로 추정된다.

감 사

본 연구수행에 따른 보건복지부의 보건의료 진흥기술사업 기금 (과제번호: 02-PJ1-PG11-VN01-SV03-0108) 지원에 감사드립니다.

기호설명

- A: diffusion area of cathode [cm^2]
 D_m : membrane diffusion coefficient of oxygen [cm^2/s]
 d_m : thickness of membrane [cm]
 F: Faraday constant [96,500 C/equiv.]
 I: current [A]
 I_s : current at steady state [A]
 I_t : current at unsteady state [A]
 n: number of electrons per mole of oxygen
 P: pressure of oxygen [cmHg]
 P_m : membrane permeability
 $\left[\text{barrer} = 10^{-10} \frac{\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{cmHg} \cdot \text{s}} \right]$
 P_0 : partial pressure of oxygen [cmHg]
 t: time [s]
 x: distance from cathode to bulk liquid [cm]

REFERENCES

- Koros, W. J. (1990), Barrier polymers and structures; an overview, *ACS Symp. Ser.* pp423-425.
- Aiba, S., M. Ohashi and S. Y. Huang (1968), Rapid determination of oxygen permeability of polymer membranes, *Institute of Applied Microbiology*, 7(3), 497-512.
- Bhoga, S. S., K. Singh, J. Randhawa, and P. D. Borkar (1999), Ag^+ glass Ag_2SO_4 composite solid electrolyte based SO_2 galvanic sensor, *Sensors and Actuators* **B55**, 70-75.
- Chviruk, V. P., O. V. Linuycheva, and E. M. Zaverach (2003), Galvanic-type electrochemical sensor for determining the content of hydrohalogens in the air, *Sensors and Actuators* **B69**, 91-96.
- Hachiya, H., S. Ito, Y. Fushinuki, T. Masadome, Y. Asano, and T. Imato (1999), Continuous monitoring for cyanide in waste water with a galvanic hydrogen cyanide sensor using a purge system, *Talanta* **48**, 997-1021.
- Jiang, M. R. M. and M. T. Weller (1996), A nitrite sodalite-based NO_2 gas sensor, *Sensors and Actuators* **B30**, 3-8.
- Lawson, T. E. (1978), Galvanic cell assembly for detecting oxygen and method of making said cell, US Patent 4,085,024.
- Linek, V., V. Vacek, J. Sinkule and P. Bene (1988), Measurement of Oxygen by Membrane-Covered Probes, Guidelines for Application in Chemical and Biochemical Engineering, Ellis Horwood Limited, Chichester.
- Kim, T. J. (1989), A steady-state one-dimensional analysis of an oxygen electrode in stationary and flowing liquid, *Kor. J. Biotech. Bioeng.* **4**(2), 150-152.
- Crank, J. (1975), The Mathematics of diffusion, Clarendon Press, Oxford, 25-130.
- Levich, V. G. (1962), Physicochemical Hydrodynamics, Prentice-Hall, Englewood Cliffs.
- Jung, T. H., S. I. Hong, and T. J. Kim (1996), Characteristics of oxygen permeable polypropylene with membrane-covered electrode, *J. KICChE* **34**(4), 489-494.
- Ho, W. S. W., K. K. Sirkar (1992), Membrane Handbook, Van Nostrand Reinhold.