

Metalloporphyrin계 화합물을 포함한 Polysulfone 막에서의 산소의 촉진수송

김현준 · 신우철** · 유병수* · 홍석인†

고려대학교 화학공학과

*원광대학교 과학재단 지정 의약자원연구센터

**삼양그룹연구소 화성연구소

(1995년 7월 6일 접수, 1996년 3월 27일 채택)

Facilitated Transport of Oxygen for Polysulfone Membranes Containing Metalloporphyrin Complexes

Hyun Joon Kim, Woo Chul Shin**, Byung Soo Yu* and Suk In Hong†

Department of Chemical Engineering, Korea University

*Medical Resources Research Center, Wonkwang University

**Chemical Research Dept., SAMYANG Group R&D Center

(Received 6 July 1995; accepted 27 March 1996)

요 약

Polysulfone 막과 운반체로 iron(II) porphyrin과 cobalt(II) porphyrin을 포함하는 polysulfone 막을 통한 산소와 질소의 투과특성을 측정하여, 운반체가 산소와 질소의 투과특성에 미치는 영향을 조사하였다. 산소 운반체로는 중심이온이 iron이고 리간드가 각각 fluoride와 butyl인 $[F_{30}\text{-TPP}]\text{Fe-F}$ 와 $[F_{30}\text{-TPP}]\text{Fe-Bu}$, 그리고 중심이온이 cobalt인 $[F_{30}\text{-TPP}]\text{Co(II)}$ 을 합성하여 사용하였다. 실험은 30-500 mmHg의 압력과 25°C의 온도에서 수행하였다. 실험결과 산소의 투과도 계수와, 산소와 질소의 이상분리인자가 운반체를 함유하는 막에서 운반체를 함유하지 않는 막에 비해 높은 값을 나타내었다. 운반체를 함유하는 막 중에서 산소의 투과도 계수는 운반체로 $[F_{30}\text{-TPP}]\text{Fe-Bu}$ 를 사용한 막이 가장 높은 값을 가졌으며, 이상분리인자는 운반체로 $[F_{30}\text{-TPP}]\text{Fe-F}$ 를 사용한 막이 가장 높은 값을 나타내었다. 운반체에 따른 이러한 산소의 투과도 계수 증가는 산소와 운반체간의 친화력에 의한 촉진수송의 결과라고 볼 수 있다. 질소의 투과도 계수 또한 운반체를 함유한 막에서 보다 높게 나타났는데, 이는 운반체의 첨가로 인해 막의 자유부피가 증가하였기 때문으로 생각할 수 있다. 산소의 용해도 계수와 용해선택도는 산소와의 친화력이 가장 좋은 $[F_{30}\text{-TPP}]\text{Fe-F}$ 을 운반체로 첨가한 막이 가장 높은 값을 가졌다.

Abstract—The permeation characteristics of pure oxygen and nitrogen were examined through pure polysulfone(PSf) membrane and polysulfone(PSf) membranes containing the acidic electron-poor iron(II) porphyrin and cobalt(II) porphyrin complexes. 5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)-21H,23H-porphine iron(II) complexes with fluoride and butyl ligands, $[F_{30}\text{-TPP}]\text{Fe-F}$ and $[F_{30}\text{-TPP}]\text{Fe-Bu}$, and 5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)-21H,23H-porphine cobalt(II) complex, $[F_{30}\text{-TPP}]\text{Co(II)}$ were used as the synthetic oxygen carriers. All permeation experiments were carried out at the range of pressure from 30 to 500 mmHg and at constant temperature, 25°C. It is shown that the ideal separation factors and oxygen permeabilities of PSf membranes containing carrier complexes were higher than those of the pure PSf membrane. The ideal separation factors of the PSf membrane containing $[F_{30}\text{-TPP}]\text{Fe-F}$ were higher than those of the other membranes and the permeability coefficients of oxygen were the highest of the PSf membrane containing $[F_{30}\text{-TPP}]\text{Fe-Bu}$. The increase of oxygen permeability is due to the facilitated oxygen transport by fluoroiron porphyrins. And the nitrogen permeabilities of PSf membranes containing carrier complexes were also higher than those of the pure PSf membrane. The increase of nitrogen permeability is thought to be led by increasing the free volume of the membrane by the carrier substances. The solubility of oxygen and solubility selectivity were the highest of the membrane containing $[F_{30}\text{-TPP}]\text{Fe(II)}$ with fluoride ligand of which the affinity with oxygen was the highest.

Key words : Facilitated Transport, Metalloporphyrins, Polysulfone, Membrane

1. 서 론

분리막을 이용한 산소와 질소의 분리 분야는 그 규모가 매우 크

며, 최근 이에 대한 연구가 활발히 진행 중이다. 산소부화 공기는 고온 연소로, 산업용 보일러 등에 사용됨으로써 에너지의 효율을 높여주고, 생물학적 폐수 처리시 사용되며, 또한 호흡기 질환자 치료용

산소 농축기로도 사용할 수 있다. 질소 부화공기는 대형 가스 저장조와 항공기 등에 발화방지용으로 사용되며, 썩기 쉬운 음식물의 운반 및 저장, 반도체 산업의 산화방지용으로 널리 이용되고 있다.

분리막에 사용되는 고분자 물질은 기계적 강도가 커야 하며, 높은 투과도(permeability)와 선택도(selectivity)를 가져야 한다. 그런데 일반적으로 고분자 분리막에서 투과도와 선택도는 서로 상반된 경향을 가지고 있다. 따라서 투과도와 선택도를 동시에 높일 수 있는 고분자 분리막을 찾기 위한 노력이 계속되고 있으며, 새로운 고분자의 합성, 복합재료의 개발, 촉진 수송법 등에 관한 연구가 활발히 진행 중이다. 이 중 촉진 수송법은 고분자와 전이금속이온으로 이루어진 고분자-금속 복합체(polymer-metal complex)를 분리막으로 사용하여 분리하는 기술로서, 금속이온은 특정 기체분자에 대해 선택적, 가역적 결합을 할 수 있어야 한다. 현재 산소의 촉진 수송용 운반체(carrier)로 많이 이용되고 있는 것으로는 metalloporphyrin, Schiff base 등의 거대고리 화합물이다. 촉진 수송의 대표적인 예로 생체 내의 hemoglobin과 myoglobin에 의한 산소의 운반과 저장을 들 수 있다. Hemoglobin과 myoglobin은 iron porphyrin을 포함하는 conjugated protein으로, 중심의 iron(II) 화합물이 산소 분자를 선택적, 가역적으로 운반한다. 특히 porphyrin의 dimerization[1]을 방지하기 위해 고안된 것이 'picket-fence' porphyrin으로서 그들 자신의 입체장애(steric hindrance) 때문에 dimerization이 일어나지 않는다고 보고되었다[2].

Tsuchida 등[3]은 Fig. 1의 $[\alpha, \alpha', \alpha'', \alpha''']$ -tetrakis(pivalamidophenyl)-porphinato)cobalt(II) $[\text{Co}(\alpha, \alpha', \alpha'', \alpha''']\text{-T}_{\text{pm}}\text{PP}]$ 를 산소 촉진 수송용 운반체로 선정하여 최초로 고체막에서의 촉진 수송에 성공하였으며, 이 결과는 운반체를 함유한 고분자 막에서의 촉진 수송의 가능성을 보여주었다. 하지만 중심 금속의 산소분자의 가역적 결합과 해리 기능을 유지하기 위해 고안된 picket fence 때문에 산소의 가역적 운반 기능의 저하를 유발시키는 결과를 가져왔다.

한편 산소 선택도와 투과도를 동시에 향상시키기 위한 노력으로 여러 가지 재질이 다른 고분자 막이 촉진 수송용으로 사용되었다. Masuda 등[4]은 고분자 막 중 투과도가 매우 높은 poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)을 막재료로 선정하고, CoP 운반체를 첨가시켰다. Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)은 견고한 polyacetylene 주쇄에 부피가 크고, 유연한 trimethylsilyl기가 치환되어 있는 고분자로서 자유 부피가 크기 때문에 매우 높은 투과도를 나타낸다. 실험결과 산소/질소 선택도는 4.5로 비교적 높은 값을 가졌으며, 또한 높은 투과도를 유지하였다. 이 결과는 기존의 투과도가 높은 고분자에 선택성이

있는 운반체를 도입시켜 기체 투과선택도를 높일 수 있는 가능성을 보여 주었다. Tsuchida 등[5-9]은 CoP 운반체의 axial ligand를 여러 가지로 바뀌며 실험했는데, 사용한 리간드로는 1-methylimidazole [Im], 1,2-dimethylimidazole[MIm], pyridine[Py] 및 4-(dimethyl-amino)pyridine[MAPy]이었다. 이 실험에서 산소투과도는 리간드가 Py, Im, MIm, MAPy 순으로 감소하였다. 이같은 결과는 리간드의 염기도 차이에 의한 것인데, 염기도가 클수록 운반체와 산소 결합체가 보다 안정화되어 산소 결합능력이 커지기 때문으로 보고되었다. Tsuchida 등[5]은 또한 poly(butylmethacrylate)에 $\text{Co(II)T}_{\text{pm}}\text{PP(1-methylimidazole)}$ $[\text{CoPIIm}]$ 운반체를 첨가하고, 산소와 질소의 투과 실험결과, 상부 흐름압력을 5 mmHg로 했을 때 산소/질소 선택도 12를 얻었다. 또한 상부흐름 압력이 낮을수록 산소 투과도가 높음을 발견했는데, 이는 고정된 운반체가 Langmuir mode에 의해 산소를 선택적으로 흡착해서 수송한다고 생각했으며, 결국 이 막은 dual mode transport 이론을 따를 것으로 생각했다.

본 실험에서는 일본의 Tsuchida 등[10]이 사용한 picket-fence porphyrin보다 높은 산화 안정성을 갖고 있으며, picket-fence가 없기 때문에 보다 높은 산소의 흡탈착 속도상수를 얻을 수 있는 5,10,15,20-tetraakis(pentafluorophenyl)-21H,23H-porphine iron(II) $[\text{F}_{20}\text{-TPP}]\text{Fe(II)}$ 와 5,10,15,20-tetraakis(pentafluorophenyl)-21H,23H-porphine cobalt(II) $[\text{F}_{20}\text{-TPP}]\text{Co(II)}$ 를 산소 촉진수송을 위한 운반체로 합성하고, 이들 운반체 화합물을 첨가시켜 제조한 polysulfone(PSf) 막의 투과 특성을 운반체를 함유하지 않는 PSf 막의 투과 특성과 비교함으로써 산소의 촉진수송 능력을 향상시키는데 그 목적이 있다.

2. 실험

2-1. 실험장치 및 방법

본 실험에 사용된 투과도 측정장치는 Fig. 2와 같다. 분리막을 투과 셀에 설치하고, 24시간 이상 진공을 걸어 하부흐름의 압력이 진공이 될 때까지 탈가스시켜 주었다. 산소와 질소를 각각 저장탱크로부터 유출시키고, 고압부의 압력을 일정하게 유지시키기 위해 기체를 부피 증가탱크에 저장하였다. 부피 증가탱크로부터 일정 압력으로 유출된 기체는 막을 투과하여 유출부로 나오게 되며, 투과된 기체의 압력을 측정하기 위해 시간에 따른 아래흐름의 압력 변화를 압력 센서로 측정하였다. 투과도 계수, P는 아래 흐름의 압력을 기록해서 얻어진 시간 지연 그래프의 정상상태 기울기로부터 계산하였다. 실험은, 온도를 25°C로 일정하게 유지하고, 상부 압력을 30-500

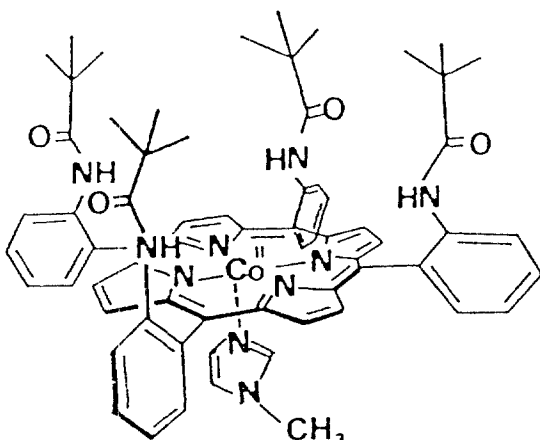


Fig. 1. $[\alpha, \alpha', \alpha'', \alpha''']$ -meso-tetrakis(o-pivalamidophenyl)porphinato)cobalt(II) 1-methylimidazole[CoPIIm].

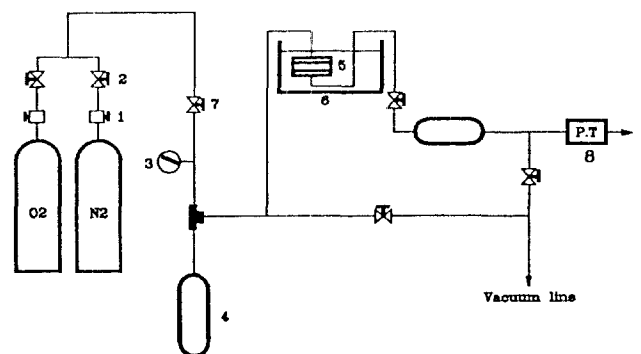


Fig. 2. The experimental apparatus for permeability measurement.

- | | |
|---------------------------------|------------------------|
| 1. Metering valve | 5. Permeation cell |
| 2. On/off valve | 6. Water bath |
| 3. Pressure gauge | 7. Needle valve |
| 4. Cylinder for volume increase | 8. Pressure transducer |

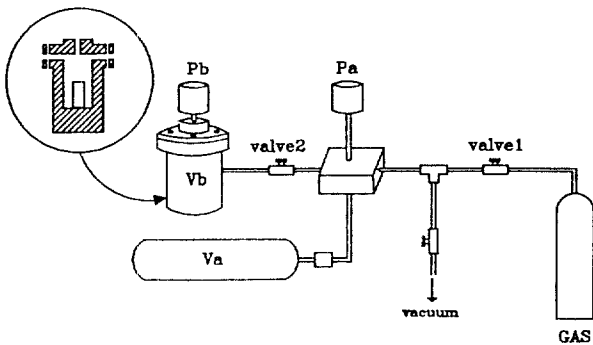


Fig. 3. The experimental apparatus for sorption measurement.

Pa, Pb: Pressure transducer, Va: Gas reservoir, Vb: Sorption cell

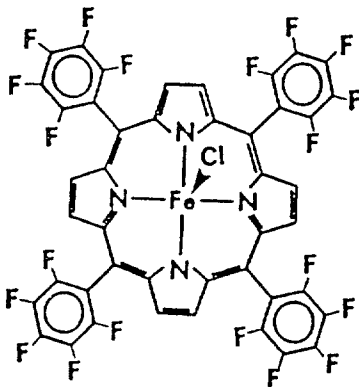


Fig. 4. 5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)-21H, 23H-porphine iron(III)chloride [F_{30} -TPP]FeCl.

mmHg로 변화시켜가며 수행하였다. 본 실험에 사용된 용해도 측정 장치는 Fig. 3과 같다. 기체 수착실험은 먼저 수착 셀 내에 측정시료를 넣고 진공펌프를 이용하여 시료에 미리 흡착된 기체를 충분한 시간동안 탈착시킨다. 밸브 1을 열어 흡착시키고자 하는 기체를 V_a 에 채운다. 이때 V_a 의 압력을 p_a 라 한다. 그리고 밸브 2를 열어 기체를 수착 셀에 주입시킨 후 빠르게 닫는다. 기체가 시료에 수착됨에 따라 V_a 의 압력이 점점 떨어지다가 결국은 평형에 도달하여 p_s 가 된다. p_a 와 p_s 의 차이로부터 수착 셀로 들어간 기체의 몰수를 알 수 있고, p_s 로부터 수착 셀 내부에 남아있는 기체의 몰수를 알 수 있다. 그리고 이 두 값의 차이로부터 시료에 수착된 기체의 양이 계산된다.

2.2. 운반체 합성

5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)-21H, 23H-porphine iron(II) chloride, [F_{30} -TPP]Fe(II)Cl(Fig. 4)은 Eaton 등[11]과 Woon 등[12]이 보고한 방법으로 합성하였다. 합성된 [F_{30} -TPP]Fe(II)Cl을 THF(tetrahydrofuran)에 녹인 후 건조질소로 30분 동안 bubbling시켜 용액내의 산소를 제거하였다. 그리고 zinc amalgam 환원[10]에 의해 iron(III)를 iron(II)로 환원시킨 후 axial ligand(fifth coordinated ligand)를 결합시켰다. 이때 fluoro ligand와 butyl ligand는 각각 과량의 tetrabutylammonium fluoride와 butyllithium(BuLi)을 첨가하여 결합시켰다. 5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)-21H, 23H-porphine cobalt(II) complex, [F_{30} -TPP]Co(II)는 [F_{30} -TPP]에 Co(acac)₃를 첨가시킨 후 DMF(dimethylformamide) 용매 상에서 순환(reflux)시킴으로써 합성하였다.

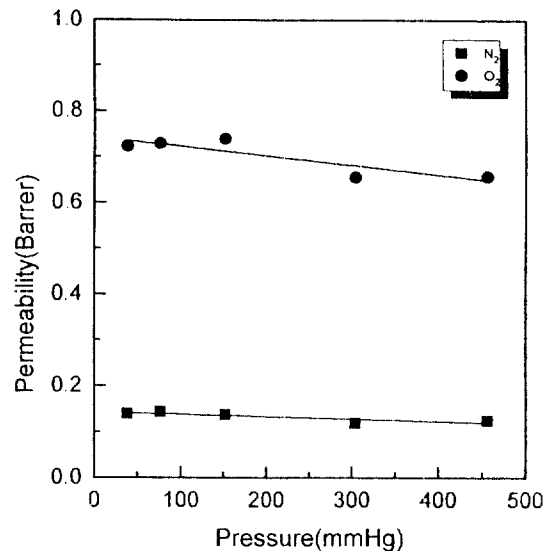


Fig. 5. Permeability coefficients for oxygen and nitrogen in PSf membrane at 25°C.

2.3. 분리막 제조

2.3-1. Polysulfone(PSf) 막의 제조

PSf(20 wt%)을 THF(80 wt%)에 녹인 후, 용매의 증발을 억제하고, 용액의 기포를 없애주기 위해 하루동안 냉장실에 보관하였다. 깨끗이 닦은 유리판 위에 고분자 용액을 주형하고, 질소 분위기 하에서 하루 이상 건조한 후 진공 하에서 온도를 155°C까지 올리면서 하루 이상 보관하였다. 이때 제조된 막의 두께는 25.4 μ m이다.

2.3-2. 운반체를 함유하고 있는 PSf 막의 제조

PSf(20 wt%)과 운반체(2.4 wt%)를 THF(77.6 wt%)에 녹인 후, 유리판 위에 고분자 용액을 주형하고, 질소 분위기 하에서 하루 이상 건조한 후 진공 하에서 온도를 155°C까지 올리면서 하루 이상 보관하였다. 이때 제조된 막의 두께는 [F_{30} -TPP]Fe(II) 운반체의 리간드가 fluoride일 때 27 μ m, butyl일 때 30 μ m, 그리고 운반체가 [F_{30} -TPP]Co(II)일 때 30 μ m이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PSf 막에 대한 산소와 질소의 투과 특성

상부의 압력 증가에 따른 산소와 질소의 투과도 계수의 변화를 Fig. 5에 나타내었으며, 산소와 질소의 투과도 계수의 비로부터 계산된 이상 분리인자의 압력 증가에 따른 변화를 Fig. 6에 도시하였다. Fig. 5에서 보듯이 상부의 압력 증가에 따라 산소의 투과도 계수는 거의 일정하거나 조금 감소하였으며, 질소의 투과도 계수는 거의 일정하였다. Vieth와 Sladek[13]은 미세 불균일 매개체에서의 두 가지 수착 중 확산중의 수착은 Henry의 법칙을 따르고, 미세공에 수착된 분자는 완전히 고정화되어 확산 플럭스에는 영향을 미치지 않는 비선형 Langmuir 수착을 일으킨다는 dual sorption model을 발표하였으며, Koros 등[14]은 Langmuir mode에 수착된 화학종도 부분적으로 이동도를 갖는다는 dual mobility model을 발표하였다. Dual mobility model에 의하면, 유리상 고분자막을 통한 기체의 투과도 계수는 압력에 따라 감소하거나 일정한 경향을 나타낸다. 본 실험에서 산소의 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 산소 투과도 계수가 감소한다고 생

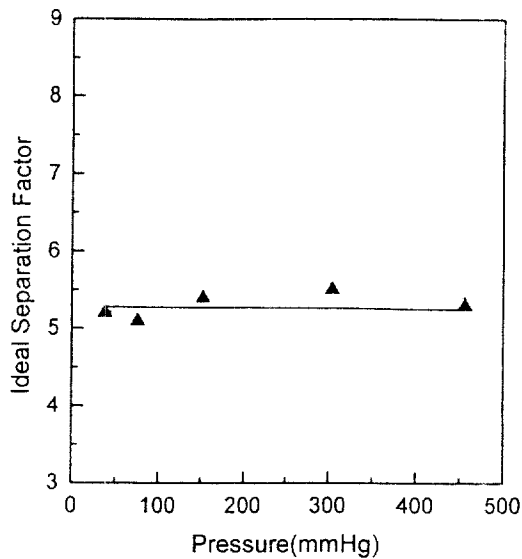


Fig. 6. Ideal separation factors for oxygen and nitrogen in PSf membrane at 25°C.

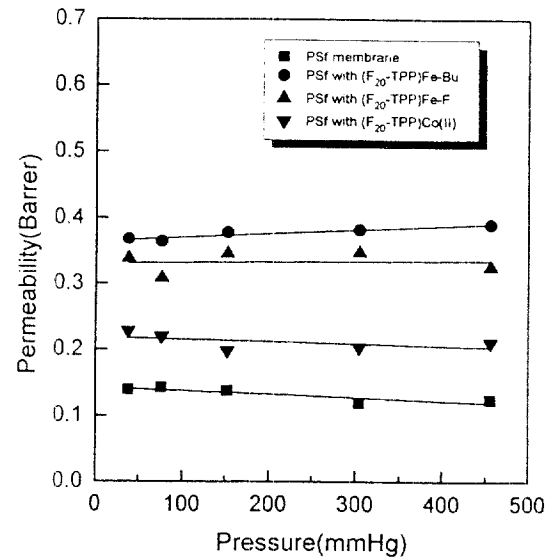


Fig. 8. Permeability coefficients for nitrogen in various membranes at 25°C.

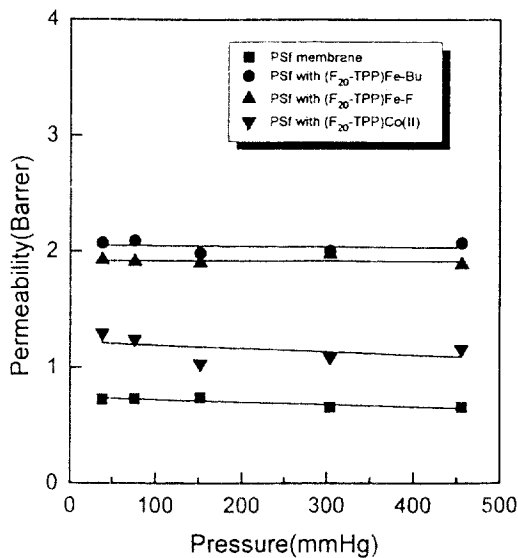


Fig. 7. Permeability coefficients for oxygen in various membranes at 25°C.

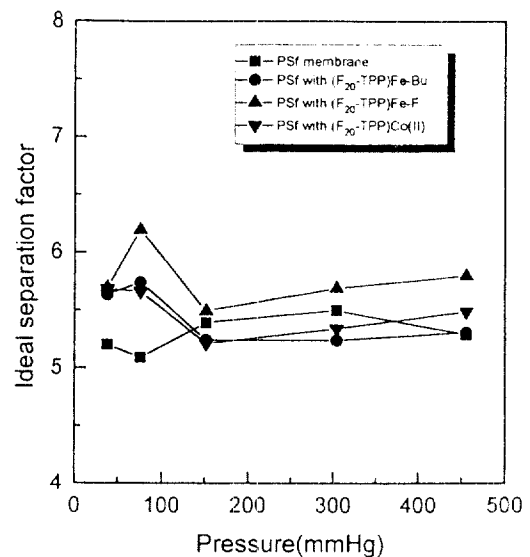


Fig. 9. Ideal separation factors for oxygen in various membranes at 25°C.

각할 수 있다. 그리고 Fig. 6의 이상 분리인자 값은 압력이 증가함에 따라 거의 일정함을 볼 수 있다. 이러한 결과는 용해-확산 기구 (solution-diffusion mechanism)를 따르는 비공성 막을 통한 산소와 질소의 투과에서 나타나는 일반적인 현상으로, Langmuir mode를 통한 산소의 확산이 존재하더라도 그 값은 매우 작기 때문이라고 해석할 수 있다.

3-2. 운반체를 함유하고 있는 PSf 막에 대한 산소와 질소의 투과 특성

운반체로 $[F_{20}\text{-TPP}]\text{Fe-Bu}$, $[F_{20}\text{-TPP}]\text{Fe-F}$ 그리고 $[F_{20}\text{-TPP}]\text{Co(II)}$ 을 첨가하여 제조한 PSf 막을 통한 산소와 질소의 투과도 계수와 이상 분리인자 결과를 Fig. 7-9에 나타내었다. $[F_{20}\text{-TPP}]\text{Fe-Bu}$ 은 axial ligand(fifth coordinated ligand)로 butyl이 붙어 있는 운반체로, butyl은 염기로서 전자를 제공하는 효과를 주는데, 전자를 주는 효과가 클수록

복 다시 말해 리간드의 염기도가 클수록 산소와의 친화도가 크고 산소와의 결합체는 안정하며 가역적 성질을 보다 크게 갖는다고 보고되었다[15]. 이로부터 $[F_{20}\text{-TPP}]\text{Fe-Bu}$ 를 운반체로 갖고 있는 PSf 막의 산소 투과도 계수 값이 운반체가 없는 막의 산소 투과도 계수보다 큰 값을 가질 것이라 예상되는데, 실험결과 Fig. 7-9에서 볼 수 있듯이 산소의 투과도 계수는 운반체가 없는 PSf 막에 비해 크게 증가하였고, 산소와 질소의 이상 분리인자 값 또한 운반체가 없는 막에 비해 증가하였다. 그리고 산소 투과도 계수의 증가 외에 질소의 투과도 계수도 증가함을 볼 수 있다. 이는 부피가 큰 $[F_{20}\text{-TPP}]\text{Fe-Bu}$ 의 도입이 막 내의 자유 부피를 크게 하여 질소의 확산도 계수를 증가시켰기 때문이라고 생각할 수 있다.

$[F_{20}\text{-TPP}]\text{Fe-F}$ 는 axial ligand가 fluoride인 운반체로서, 입체장애가 작고 염기도가 크기 때문에 앞에서 사용하였던 운반체 $[F_{20}\text{-TPP}]\text{Fe-Bu}$ 에 비해 산소와의 결합체가 보다 안정하며 산소와의 친화도 역시

매우 크다고 밝혀졌다[1, 4]. Fig. 9에서 볼 수 있듯이 이상 분리인자 값이 $[F_{20}\text{-TPP}]\text{Fe-F}$ 화합물을 운반체로 사용한 막에서 가장 큰데, 이는 fluoride 리간드의 특성인 강한 전기음성도와 inductive 효과에 의한 산소와의 큰 친화력에 기인한 것으로, 이러한 결과는 이미 발표된 논문의 결과와 같은 경향을 나타낸다[1, 16]. 즉, 운반체의 산소 친화력이 가장 커서 Langmuir mode 효과에 의한 투과가 가장 큰 막이라고 생각할 수 있다. Fig. 9의 결과를 다른 문헌[6, 17]의 긴 사슬이 있는 CoP를 운반체로 사용한 결과와 비교할 때, 75 mmHg의 압력에서 이상 분리인자가 5배 이상 증가하였으며, 이상 분리인자 값이 기체의 압력이 증가함에 따라 급격히 감소한다고 발표한 Nishide 등[6]의 결과와 비교되는 것이다. Nishide 등이 발표한 이상 분리인자 값은 아주 작은 기체 압력(10 mmHg 이하)에서 계산된 값이나, 본 실험에서 얻어진 값은 상당히 높은 압력(30 mmHg 이상)에서 얻어진 값으로 상당히 흥미로운 결과라 할 수 있다. 긴 picket fence porphyrin 운반체를 사용한 다른 문헌의 결과에 비해, 높은 기체 압력에서 산소의 투과도 계수와 이상 분리인자가 우수한 이유는 긴 picket fence 운반체를 사용할 때 초래되는 낮은 산소 흡탈착 속도의 문제에 영향을 적게 받기 때문으로 생각할 수 있다. 강력한 전자 친화력을 갖는 fluoride가 phenyl 고리 주변에 20개 치환되어 있는 금속 porphyrin 화합물이 강한 electron-efficient 전자 환경을 보존시켜 주기 때문에 운반체를 안정시켜 주는 동시에 산소와의 친화력을 증가시키는 효과를 유발하기 때문이다. 반면, 산소와 질소의 투과도 계수 값은 리간드가 butyl인 운반체인 막에 비해 작았는데, 이는 fluoride 리간드의 특성, 즉 크기가 작으면서 이온을 갖고 있는 특성으로 인해 크기가 크고 이온이 아닌 butyl기가 결합된 화합물을 첨가한 막에 비해 기체의 투과량이 감소한 것으로 볼 수 있다. 이렇듯 리간드의 입체 장애와 전기적 효과는 운반체의 산소와의 친화도와 기체의 투과량에 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있다. Tsuchida 등[3]에 따르면 운반체의 존재와 함량 증가에 따라 질소의 투과도 계수가 감소한다고 보고했는데, 본 실험의 경우 운반체가 있는 막의 질소 투과도 계수도 증가함을 볼 수 있었으며 이는 부피가 큰 운반체의 도입으로 인한 막내의 자유부피 증가로 설명할 수 있다.

$[F_{20}\text{-TPP}]\text{Co(II)}$ 이 포함된 막에서의 산소와 질소 투과도 계수 값은 운반체가 없는 PSf 막보다 크고, 운반체가 $[F_{20}\text{-TPP}]\text{Fe(II)}$ 계인 PSf

막보다 작았다. 이는 $[F_{20}\text{-TPP}]\text{Co(II)}$ 운반체가 $[F_{20}\text{-TPP}]\text{Fe(II)}$ 계 운반체에 비해 산소와의 친화도가 약하기 때문이다. 그러나 $[F_{20}\text{-TPP}]\text{Co(II)}$ 또한 산소 운반체의 영향에 기인한 산소와의 친화도로 인해 운반체가 없는 PSf 막에 비해 높은 이상 분리인자 값을 나타내었다. 위의 결과들을 종합해 보면 운반체를 함유한 막이 함유하지 않은 막에 비해 우수한 투과특성을 보였으며, 운반체의 염기도가 클수록, 즉 운반체의 산소 친화도가 클수록 큰 산소 투과도 계수와 이상 분리인자 값을 가지고 있음을 알 수 있다. 운반체를 포함한 막의 산소 투과도 계수 값 증가는, 막 내의 자유부피 증가에 의한 산소의 확산도 계수 증가와 산소와 운반체간의 친화력에 의한 용해도 계수 증가에 기인한 것이라 볼 수 있다. 또한 운반체를 포함하는 막에서 보다 높은 질소 투과도 계수를 보이는데, 이는 앞서서도 언급하였듯이 운반체를 포함한 막 내의 자유부피 증가로 질소의 확산도 계수가 커졌기 때문으로 생각할 수 있다.

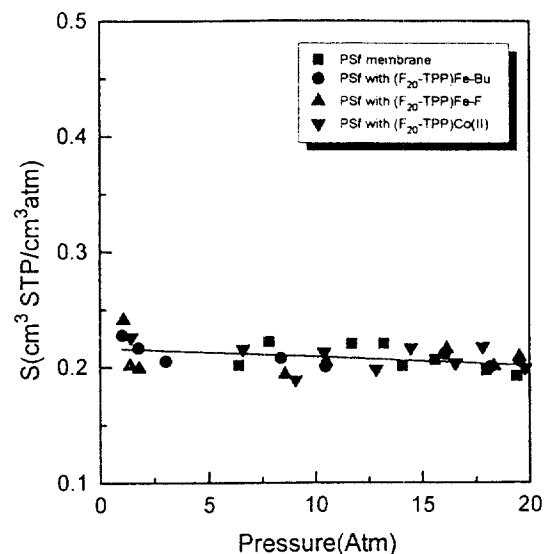


Fig. 11. Pressure dependency of apparent solubility coefficients of nitrogen in various membranes at 30°C.

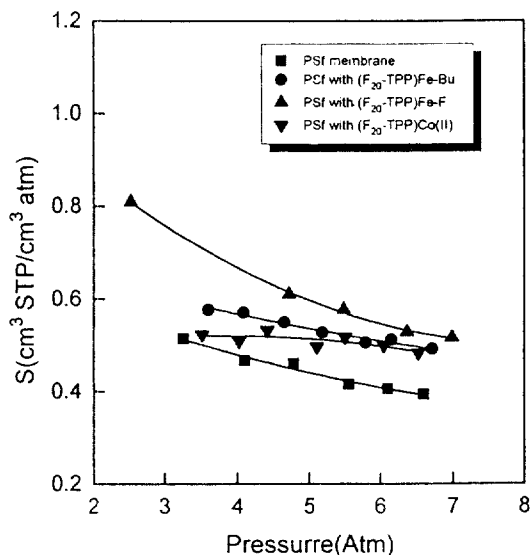


Fig. 10. Pressure dependency of apparent solubility coefficients of oxygen in various membranes at 30°C.

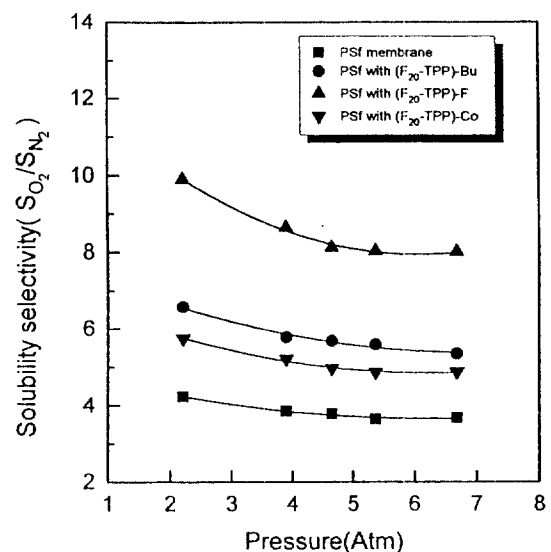


Fig. 12. Solubility selectivities of oxygen in various membranes at 30°C.

3-3. 운반체를 포함한 PSf 막에서의 산소와 질소의 용해 특성

[F₃₀-TPP]Fe(II)계나 [F₃₀-TPP]Co(II)을 운반체로 포함하는 PSf 막에서는 운반체와 산소의 친화력 때문에 운반체가 없는 PSf 막에 비해 산소의 용해도 계수가 클 것으로 예상된다. 반면 질소의 경우 운반체와의 친화력이 없으므로 질소의 용해도 계수는 운반체의 영향을 받지 않을 것이라고 예상할 수 있다. 실험결과 Fig. 10과 11에서 볼 수 있듯이 산소의 용해도 계수 값은 운반체가 있는 막이 운반체가 없는 막에 비해 컸으며, 그 정도는 운반체의 염기도가 클수록 즉, 산소 친화도가 클수록 컸다. 즉, 산소 친화도가 가장 큰 [F₃₀-TPP]Fe-F가 운반체로 사용된 막에서 가장 큰 용해도 계수 값을 나타내었다. 반면 질소의 용해도 계수 값은 운반체가 있는 막과 없는 막이 거의 비슷하였다. 이로부터 운반체가 있는 막의 질소 투과도 계수 값의 증가가 질소와 운반체간의 친화력에 의한 용해도 계수 값의 증가 때문이 아니고 막내의 자유부피 증가로 인한 확산도 계수 값의 증가에 의한 것임을 알 수 있다. Fig. 12에는 각 막에 대한 산소와 질소의 용해선택도 값을 나타내고 있다. 산소와의 친화력이 가장 큰 fluoride가 리간드인 운반체, [F₃₀-TPP]Fe-F가 포함된 막에서 가장 큰 용해선택도를 나타냄을 알 수 있으며, 운반체의 염기도 순서에 따라 용해선택도가 변화함을 알 수 있다. 위에서 논의된 결과를 이용하여, 본 실험은 실용적 산소/질소 분리막 개발을 위한 산소 촉진용 운반체를 개발하는데 있어 새로운 형태의 metalloporphyrin을 이용할 수 있는 가능성을 보여준다고 생각된다.

4. 결 론

단순 polysulfone(PSf) 막에 비해 산소 운반체로 [F₃₀-TPP]Fe(II), [F₃₀-TPP]Co(II)을 포함하고 있는 막에서 높은 산소 투과도 계수와 이상분리 인자 값을 나타내었다. 산소의 투과도 계수는 운반체로 각각 [F₃₀-TPP]Fe-Bu, [F₃₀-TPP]Fe-F, 그리고 [F₃₀-TPP]Co(II)를 포함하는 막들의 순이었으며, 이상분리인자는 [F₃₀-TPP]Fe-F, [F₃₀-TPP]Fe-Bu, 그리고 [F₃₀-TPP]Co(II)를 포함하는 막들의 순이었다. 한편 질소의 투과도 계수 또한 운반체를 함유한 막이 보다 높은 값을 나타내었는데, 이는 운반체의 첨가로 인해 막의 자유부피가 증가하였기 때문으로 생각할 수 있다. 기체 수차 실험결과, 질소의 용해도 계수는 운반체를 첨가시킨 막과 운반체를 포함하지 않는 막이 거의 동일하였으며, 산소의 용해도 계수는 운반체를 함유한 막이 보다 높은 값을 가졌다. 운반체를 포함하는 PSf 막 중에서는 산소와의 친화도가 가장 큰 [F₃₀-TPP]Fe-F를 운반체로 사용한 막이 가장 높은 값을 가졌

으며, 산소와 질소의 용해선택도 또한 [F₃₀-TPP]Fe-F를 포함하는 막이 가장 높은 값을 나타내었다.

감 사

본 연구는 MRRC의 지원으로 수행된 결과이며, 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. Im, S. W., Yu, B. S. and Hong, S. I.: *KJChE.*, **10**(4), 207(1993).
2. Smith, K. M.: "Porphyrin and Metalloporphyrins", Elsevier Scientific Publishing Co., New York, 1975.
3. Tsuchida, E.: *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A13**(4), 545(1979).
4. Masuda, T., Isobe, E., Higashimura, T. and Takada, K.: *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 7473(1983).
5. Nishide, H., Oyanagi, M., Okada, O. and Tsuchida, E.: *Macromolecules*, **19**, 4494(1986).
6. Nishide, H., Oyanagi, M., Okada, O. and Tsuchida, E.: *Macromolecules*, **20**, 417(1987).
7. Nishide, H., Oyanagi, M., Okada, O. and Tsuchida, E.: *Polym. J.*, **199**(7), 839(1987).
8. Nishide, H., Oyanagi, M., Okada, O. and Tsuchida, E.: *Macromolecules*, **20**, 2312(1987).
9. Nishide, H., Oyanagi, M., Okada, O. and Tsuchida, E.: *J. Phys. Chem.*, **92**, 6461(1988).
10. Tsuchida, E. and Nishide, H.: *Topics Curr. Chem.*, **132**, 64 (1986).
11. Eaton, S. S. and Eaton, G. R.: *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 3660 (1975).
12. Woon, T. C., Shirazi, A. and Bruce, T. C.: *Inorg. Chem.*, **25**, 3845(1986).
13. Vieth, W. R. and Sladek, K. J.: *J. Coll. Sci.*, **20**, 1014(1965).
14. Paul, D. R. and Koros, W. J.: *J. Polym. Sci.; Polym. Phys. Ed.*, **14**, 675(1976).
15. Fredrickson, G. H. and Helfand, E.: *Macromolecules*, **18**, 2201 (1985).
16. Yu, B. S. and Goff, H. M.: *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 6558(1989).
17. Noble, R. D.: *J. Mem. Sci.*, **60**, 297(1991).