

Poly- γ -Benzyl-L-Glutamate 膜의 合成과 透過特性

金啓用 · 李永茂 · 高鍾吳

漢陽大學校 工業化學科

(1980년 10월 10일 접수)

Synthesis and Permeability of Poly- γ -Benzyl-L-Glutamate Membrane

Kea Yong Kim, Young Moo Lee and Jong Ho Ko

Dept. of Industrial Chemistry, Hanyang University, Seoul 133, Korea.

(Received October 10, 1980)

要約 : PBLG 膜의 透水性 및 水溶性溶質의 分離性能을 檢討하였다. γ BLG NCA 를 三次아민인 트리에틸아민을 開始劑로 하여 30°C 의 Dioxane 溶媒中에서 重合시켜 PBLG 를 얻었다. PBLG 의 Dioxane 溶液을 유리판위에 流延하여 PBLG 膜을 만들었다. 透水性의 실험결과 Water flux 는 溫度와 壓力이 증가함에 따라 증가하였다. Hydraulic permeability kw 를 Arrhenius plot 한 기울기로 부터 活性化에너지가 6.20 kcal/mole 인 것을 알았다. 용질排除率은 水溶性溶質의 分子量이 20000 이상일때 分離가 잘되었다. PBLG 膜을 유리판 위에서 製膜할 때 溶媒蒸發溫度 70°C 熱處理溫度 70°C 로 製膜하는 것이 膜性能에 有利하였다.

Abstract: Permeation of water and various water-soluble solute separation through poly- γ -benzyl-L-glutamate (PBLG) membranes were investigated. PBLG was prepared by the polymerization of γ -BLG NCA at 30°C in dioxane using triethylamine as an initiator. PBLG membranes were cast from dioxane solution. Water flux increased with increase in temperature and applied pressure. The activation energy calculated from the slope of Arrhenius plot of Hydraulic permeability Kw was 6.20kcal/mole. The membrane exhibited a molecular weight cutoff at the range of $\bar{M}_w=20,000$. When PBLG membranes were prepared on glass plate, the membrane performance was improved as the following treatment conditions were applied. Solvent evaporation temperature 70°C, annealing temperature 70°C

1. 緒 論

分離膜을 사용하여 溶質을 分離시키는 操作方法¹ 中에는 20~100氣壓 下에서 低分子溶質을 分離시키는 逆滲透法과 10氣壓 以下에서 分子量이 비교적 큰 物質을 分離시키는 限外濾過法이 있다. 이 두 操作方法是 엄밀하게는 서로가 비슷하다. 分離膜의 應用面으로는 海水의 淡水化, 廢水의 處理, 廢水中 有効成分의 抽出, 藥品이

나 熱에 不安定한 物質의 分離, 高分子 溶液의 濃縮등이 있다. 逆滲透膜으로 cellulose 系 膜^{2~4}과 芳香族 polyamide 系 膜^{5,6}이 많이 사용되고 있고 限外濾過와 hemodialysis 用 膜으로는 cuprophane 膜이⁷ 우수한 것으로 알려져 있다.

Polypeptide 系 膜으로는 poly-L-leucine 膜의 合成과 透過性에 관한 연구⁸, poly- γ -benzyl-L-glutamate 의 氣體透過와 側鎖構造에 관한 檢討⁹ poly-n-alkyl-L-glutamate 에 관한 보고^{10,11},

poly-L-methionine 膜과 그 산화막에 관한 報告¹² 등이 있다. Polypeptide 는 특히 人體의 細胞膜과 유사한 高分子로서 人體에 사용될 때에 다른 醫療用 合成高分子에서 發生할 수 있는 독성이나 기타 거부반응들을 감소시킬 수 있을 것으로 기대되며 따라서 膜으로 사용할 때 人工腎臟器用이나 hemodialysis 用에 특히 有用할 것으로 생각된다.

나선구조를 갖는 polypeptide 膜^{8~11}에서는 나선구조 바깥 쪽의 側鎖부분을 통해서 低分子들이 透過하므로 그 透過特性은 側鎖構造에 크게 영향을 받는 것으로 보고되어 있다.

본 研究에서는 측쇄길이가 긴 γ -benzyl-L-glutamate 를 phosgene 法으로 無水物을 만든 다음 이것을 重合하여 poly- γ -benzyl-L-glutamate 를 만들고 이 重合物을 유리판 위에서 製膜하여 그 膜에 대한 물의 透過性, 分子量크기에 따른 水溶性溶質의 分離實驗과 製膜條件, 透過메카니즘을 限外濾過의 범위에서 考察하였다.

2. 實驗方法

2-1. 試藥 및 精製

L-Glutamic acid : 日本 理化學藥品株式會社 製品(特級試藥)을 微粉砕하여 赤外線燈 照射下에서 6時間가량 減壓乾燥後 사용하였다.

Dioxane : 日本 關東化學株式會社 製品(一級試藥)을 질소를 통과시키며 묶은 염산과 12시간 환류시키고 수산화칼륨 및 금속나트륨으로 乾燥하여 常壓증류하여 사용하였다.

테트라히드로푸란(日本 關東化學株式會社 製品), 초산에틸(工業用)과 n-헥산(工業用)은 常法에 의하여 精製하여 使用하였다.

Lysozyme (日本 Esai 製藥會社 製品), 폴리 에틸렌글리콜 400, 1540, 20000, 40000(日本 和光純藥工業株式會社 製品)을 그대로 使用하였다

2-2. 試料의 合成

實驗에 使用한 γ -benzyl-L-glutamate (γ -BLG) 는 L-glutamic acid, 진한 황산및 벤질알코올로부터 만들었다. L-Glutamic acid 88.2g, 벤질알코올 69ml, 물 39ml, 진한 황산 31.96ml의 組

成으로 70°C 以下の 溫度에서 에스테르화하였다. 이 反應物을 NaHCO₃ 溶液으로 中和시켜서 生成된 침전물을 濾過한 다음 물로 2回 再結晶하고 건조하였다.

γ -Benzyl-L-glutamate N-carboxyanhydride (NCA)는 phosgene 法으로 合成하였다.

테트라히드로푸란 350ml 와 포스젠 二量體인 trichloromethylchloroformate (TCF)를 γ -BLG의 當量比로 反應器에 넣고 40~45°C에서 1시간가량 TCF 를 分解시킨 後 微細하게 粉砕한 γ -BLG 를 投入하여 NCA 로 만든다. 反應器內의 과잉의 포스젠은 질소가스로 제거하고 減壓下에서 脫溶媒하여 얻은 粗 NCA 를 n-헥산과 초산 에틸로 數回 再結晶하여 순수한 γ -BLG NCA 를 얻었다.

合成한 γ -BLG NCA 를 均一系 溶媒인 dioxane 中에서 三次아민인 트리에틸아민 (C₂H₅)₃N을 開始劑로 질리카질튜브를 부착한 삼각플라스크에서 30°C로 三日間 重合시켰다. 重合體를 에틸알코올로 침전시켜 여과한 다음 에틸에테르로 씻고 건조시켰다.

Paul Doty 의 粘度式¹³에서부터 구한 平均分子量은 약 74,000이었으며 使用한 溶媒는 dichloroacetic acid 이다.

$$[\eta] = 2.78 \times 10^{-5} \text{Mn}^{0.87} \quad (\text{DCA}, 25^\circ\text{C})$$

2-3. 製膜

合成한 poly- γ -benzyl-L-glutamate 를 3% dioxane 溶液으로 만들고 45°C를 유지시키고 24時間 경과후에 유리판위에 流延하였다. 流延한 PBLG 를 45°C로 유지시킨 다음 乾燥하였고 乾燥된 膜을 물속에 沈漬하여 유리판과 分離하였다. 다시 1日間 50°C에서 減壓乾燥하여 얻은 膜의 두께는 10 μ m 였다.

2-4. Conformation 의 確認

PBLG 膜의 conformation 을 確認하기 위해서 10 μ m 두께의 필름으로 IR spectrum 을 測定하였다. 使用한 Infrared spectrophotometer 는 Perkin Elmer model 221이다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 amide I band 의 1655cm⁻¹, amide II

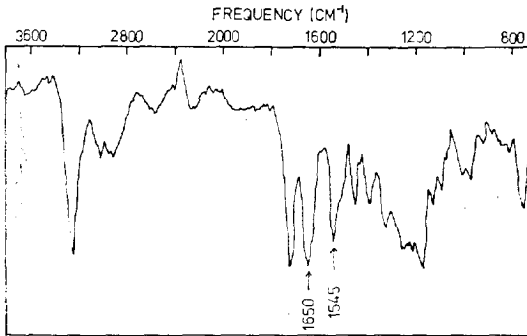


Figure 1. Infrared spectrum of PBLG film.

band의 1545cm^{-1} 의 吸收스펙트럼으로부터 얻어진 PBLG 膜이 α -helix 構造로 되어 있음을 確認하였다.

2-5. 透過實驗

透過實驗에 使用한 裝置는 前報⁸와 같은 裝置를 使用하였다. 溫度調節은 透過裝置를 恒溫槽에 넣어 하였고 測定溫度는 22°C 부터 50°C 범위까지 實驗하였다. 加壓透過實驗은 질소가스를 使用하여 1기압부터 5기압의 범위까지 하였다. Water flux J_w 는 다음式으로 부터 膜을 透過한 透過水を 稱量하여 計算하였다.

$$J_w = \frac{(\text{透過量}) (\text{mole})}{(\text{有効膜面積}) (\text{cm}^2) \times (\text{透過時間}) (\text{sec})}$$

2-6. 水溶性溶質의 分離實驗

水溶性溶質의 分離實驗에는 PEG 1540, 20000, 40000과 lysozyme을 使用하였다. 供給原液의 濃度는 PEG는 1%, lysozyme은 0.5%로 하였다. 透過實驗을 한 裝置와 同型의 裝置를 이용하여, 供給原液을 넣고 3기압으로 加壓後에 water flux가 定常狀態에 도달하였을 때의 透過液을 採取하여 濃度를 測定하였다. 透過液의 濃度는 각 濃度の 屈折率로부터 미리 測定한 標準曲線을 이용하여 구하였다. 屈折率의 測定에는 日本 Erma 光學株式會社의 精密 abbe refractometer를 使用하였다.

溶質排除率(R)은 다음 式으로부터 計算하였다.

$$R = \frac{C_s - C_s'}{C_s} \times 100 (\%)$$

여기서 C_s 와 C_s' 는 각각 供給原液과 透過液의 濃度이다. 供給原液의 濃度는 溶質分離實驗中 거의 變化하지 않았다.

3. 結果 및 考察

3-1. 透水性

PBLG 膜을 透過하는 물 flux J_w (mole/cm²·sec)와 壓力 ΔP (atm)와의 關係를 Fig. 2에 表示하였다. Water flux는 壓力과 溫度가 增加함에 따라 增加하였다.

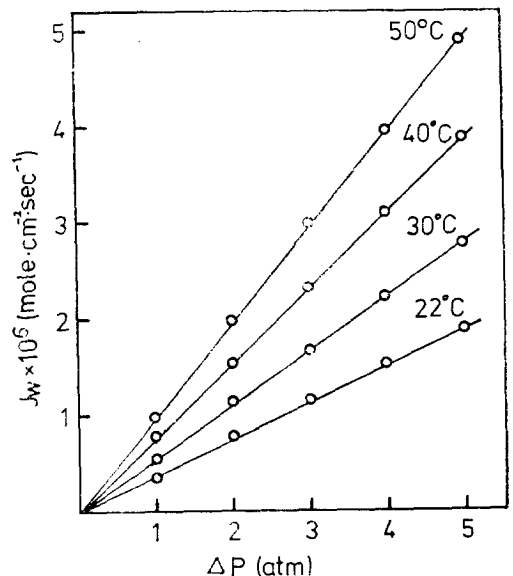


Figure 2. Water flux vs. applied pressure at different temperatures through PBLG membrane. Thickness, $10\mu\text{m}$.

Spiegler¹⁴와 Kedem¹⁵에 의하면 壓力구배 $\Delta p/\Delta x$ 일 때 hydraulic water flux J_w 는 순수한 물인 경우 다음 式으로 表示된다.

$$J_w = \frac{S_w \cdot C_w \cdot V_w}{f_{wm}} \cdot \frac{\Delta p}{\Delta x} = \frac{S_w}{f_{wm}} \cdot \frac{\Delta p}{\Delta x} \equiv K_w \frac{\Delta p}{\Delta x}$$

여기에서 S_w 는 膜과 溶液사이의 물의 分配係數(mole/mole)이나 近似的으로는 膜의 水和度 H (膜內의 물의 溶積分率)와 같게 된다. C_w 는

인접한 용액에서의 물의 몰랄농도, V_w 는 물의 몰랄용적, f_{wm} 은 물과 막사이의 몰랄마찰계수이고 Δp 는 操作壓力, Δx 는 막두께를 表示한다. 막에 인접한 용액이 순수한 물일 때에 $V_w \cdot C_w = 1$ 이 된다. K_w 는 hydraulic permeability이다. 본 實驗에서 H는 乾燥膜과 물로 膨潤된 막의 重量差를 數回 반복하여 測定하고 그 平均値를 容積分率로 表示하였다. PBLG의 水和度는 0.023으로서 poly-L-leucine 막의 0.072 보다도 적은 값을 갖는다. 위의 式은 water content가 작고 어떠한 bulk flow도 일어나지 않을 때 有用하다.

Hydraulic permeability k_w 의 溫度依存性을 檢討하기 위해서 위의 式을 利用하여 Fig. 2로부터 k_w 의 값을 구하고 그 중에서 22°C일 때의 값을 Table I에 表示하였다.

Table I. Permeability Data for PBLG Membrane

$K_w \times 10^{10}$ at 22°C (mole/cm ² ·sec·atm)	3.7
H, degree of hydration	0.023
E, (kcal/mole)	6.20

Fig. 3과 같이 Arrhenius plot 한 다음 直線의 기울기로 부터 活性化에너지 6.20kcal/mole을 얻었다. 이 값은 poly-L-leucine 막의 6.64kcal/mole과 비슷한 값으로 물의 粘性 흐름인 때의

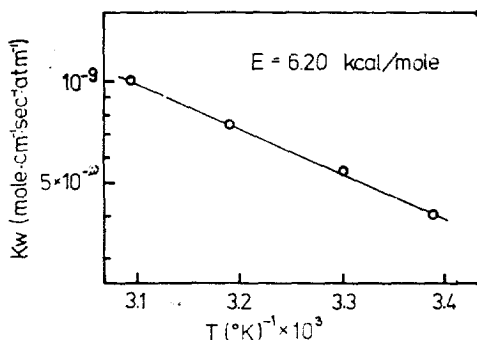


Figure 3. Temperature dependence of hydraulic permeability k_w of water through PBLG membrane.

活性化에너지값인 약 4 kcal/mole¹⁶ 보다 커서 막內的 물의 흐름이 역시 순수한 물의 viscous flow는 아니라는 것을 알 수 있다.

3-2. 水溶性溶質의 分離

合成한 막의 水溶性溶質에 대한 排除率을 조사한 결과를 Fig. 4에 나타냈다. 操作壓力은 3기압일 때 溶質排除率은 PEG 1540이 23%, PEG 20000이 95%, PEG 40000이 98%이고 lysozyme (分子量 14400±100)이 58%이었다. 따라서 PBLG 막을 使用한 限外濾過에서는 分子量 20000 정도 이상에서부터 分離性이 좋은 것을 알았다. 이 結果는 PBLG 막이 poly-L-leucine 막보다 水溶性溶質의 透過性이 좋은 것을 나타낸다. 操作壓力에 따른 溶質排除率은 거의 변하지 않았다. 본 實驗에서는 5기압 以下인 비교적 낮은 壓力을 사용하였으므로 高壓인 逆滲透法에서 발생하는 막의 壓密化效果가 없는데 기인된 것으로 생각된다.

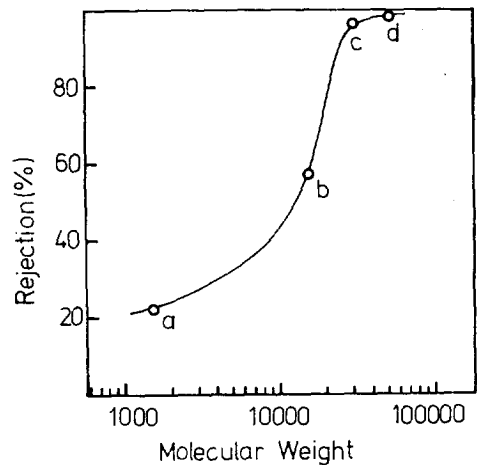


Figure 4. Relationship between rejection and molecular weight. a: PEG 1540, b: Lysozyme, c: PEG 20000, d: PEG 40000.

3-3. 製膜條件의 檢討

製膜條件을 찾기 위하여 溶媒蒸發溫度와 熱處理溫度가 막의 water flux, 溶質排除率에 미치는 영향을 알아 보았다.

3-3-1. 溶媒蒸發溫度

유리판위에 3%의 高分子溶液을 流延하여 常壓下에서 1日間 溶媒를 蒸發시킬 때 蒸發溫度가 膜에 미치는 영향을 Fig. 5에 나타내었다. 溶媒蒸發溫度가 높을 수록 water flux는 증가하였으며, 溶質排除率은 적은 범위내에서 줄어들었다. 80°C 以上에서는 溶媒의 급격한 蒸發로 膜表面이 均一하게 되지 않았으므로 實驗을 하지 않았다. 測定溫度범위내에서는 70°C 정도에서 製膜하는 것이 water flux는 커지고 溶質排除率은 작아지는 것으로 期待된다.

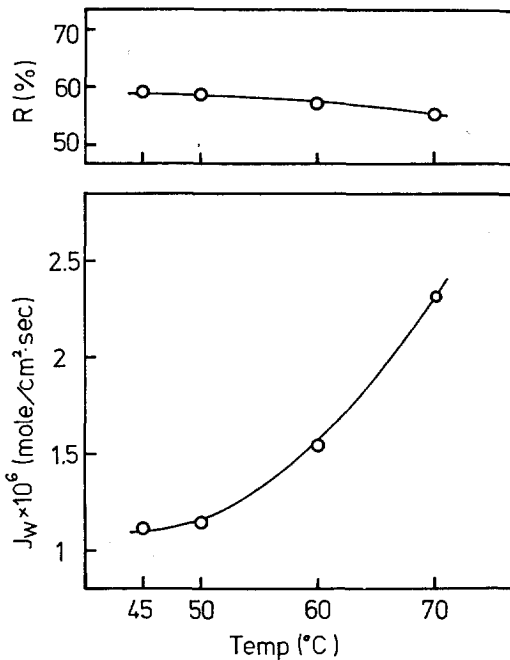


Figure 5. Effect of solvent evaporation temperature on water flux and rejection. Conditions of measurement of membrane performance: 22°C, 10 μ m, 0.5% Lysozyme, 3 atm.

3-3-2. 熱處理效果

22°C, 3기압에서 lysozyme을 사용하여 一定溫度의 水中에서 熱處理한 膜의 透過實驗結果를 Fig. 6에 나타내었다. 熱處理溫度가 上昇할수

록 water flux는 增加하나 溶質排除率은 減少하였으며 70°C 부근부터는 거의 一定한 값을 나타냈다. 이 현상은 cellulose acetate 膜을¹⁷ 熱處理한 結果와 反對되는 傾向인데 이것은 poly-L-leucine 膜⁸의 경우와 같이 PBLG 膜도 熱을 받음으로써 α -helix 사이의 側鎖間隔이 벌어져 생기는 結果로 생각된다.

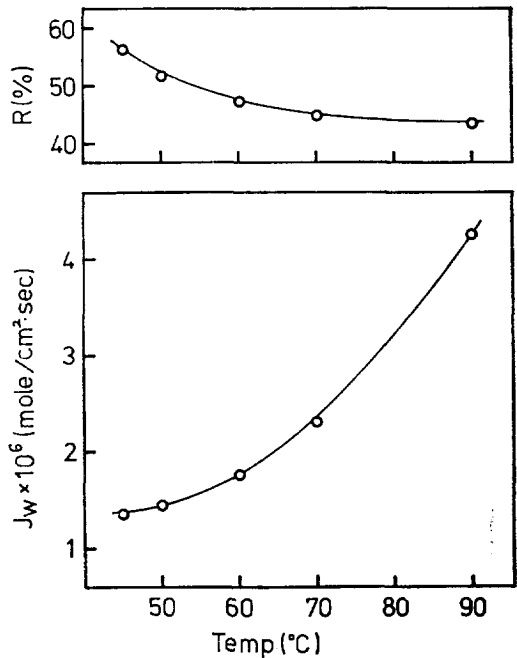


Figure 6. Effect of annealing temperature on water flux and rejection. Conditions of measuring membrane performance: 22°C, 0.5% lysozyme, 3atm.

4. 結 論

以上과 같은 實驗의 結果에서 부터

1. 膜内の 물의 흐름이 순수한 물의 capillary 内の 粘性흐름이 아니며,
2. PBLG 膜은 10 μ m 두께일 때 分子量 20000 以上인 溶質의 分離가 잘되고
3. 유리판위에서 製膜할 때 溶媒蒸發溫度 70°C, 熱處理溫度 70°C로 行하는 것이 限外濾過膜으로 使用하는데 有利할 것으로 본다.

인 용 문 헌

1. K. Y. Kim and Y. M. Lee, *Polymer(Korea)*, **2**, 228(1978).
2. T. Matsuura and S. Sourirajan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 2531(1972).
3. T. Matsuura and S. Sourirajan, *ibid.*, **17**, 1043(1973).
4. M. Kawaguchi *et. al.*, *ibid.*, **19**, 2515(1975).
5. J. M. Dickson *et. al.*, *ibid.*, **19**, 801(1975).
6. S. T. Hwang, *Membranes in Separations*, Wiley-Interscience, (1975).
7. P. Mears, *Membrane Separation Processes*, Elsevier, (1976).
8. K. Y. Kim and Y. M. Lee, *Polymer(Korea)* **3**, 260 (1976).
9. T. Yoshida, A. Takizawa and Y. Tsujita, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 279 (1978).
10. A. Takizawa, T. Hamada, H. Okada, S. Kadota and H. Nonama, *ibid.*, **18**, 1443 (1974).
11. A. Takizawa *et. al.*, *J. Macromol. Sci., Phys.*, **B 13**(2), 203 (1977).
12. N. Minoura, Y. Fujiwara and T. Nakagawa, *ibid.*, **22**, 1593 (1978).
13. P. Doty, J. H. Bradburry and A. M. Holtzer, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 947 (1956).
14. K. S. Spiegler, *Trans, Faraday, Soc.*, **54**, 1508 (1958).
15. O. Kedem and A. Katchalsky, *J. Gen. Physiol.*, **45**, 143 (1960).
16. R. A. Horne, *Water and Aqueous Solution*, Wiley, p. 704 (1972).
17. S. Sourirajan, *Reverse Osmosis*, Logos Press (1970).