

高分子分離膜의 物性和 투과 특성

Properties and Permeation Characteristics of Polymer Membranes

김 계 응*

고분자막은 물질분리, 능동수송, 에너지변환, 정보전달, 방출조절 및 반응조절등 그 기능이 아주 다양하다.

특히 분리공정에서는 보다 간단한 장치와 적은 에너지로 선택적으로 물질을 분리할 수 있다는 장점때문에 고분자분리막개발에 관한 연구는 날이 갈수록 활발하게 진행되고 있다. 막의 종류에 따라서 수 Å 크기의 이온으로 부터 수 μm 의 고분자에 이르기 까지 그 분리기능은 다양하다. 분리공정은 막의 종류에 따라서 전기에 의한 전기투석막으로 부터 고압을 필요로 하는 역삼투막, 약간의 농도 구배만을 필요로 하는 확산투석막, 막의 기능성에 따라서 분리되는 기체분리막등 다양하다. 한편 막의 제조방법에 따라 분리기능과 분리공정도 달라진다. 이중에서도 기능성 고분자막은 그 용도가 다양하므로 연구의 관심이 되고 있다. 최근의 고분자분리막의 개발동향을 보면 다음과 같다.

1. 선택투과성이 큰막

투과계수가 큰 분리막, 이온선택 투과막, 균일한 공경분포를 가진막

2. 특수기능을 가진막

촉진및 능동수송막, 효소및 미생물 고정효소막, 생체적합성막, 항혈전성막, 정보전달막, 광합성막, 반응제어막 등

펩티드는 단량체인 아미노산의 종류에 따라 α -구조와 β -구조를 형성하며 α -구조는 분자내에 수

소결합을 가지고 있는 나선구조로 되어있으며 β -구조는 분자간에 수소결합을 갖는 zig-zag 구조로 되어있다. 이 두 구조와 랜덤 구조등이 복합된 것이 단백질이나 펩티드의 구조이다.

펩티드는 구성 아미노산과 구조의 다양성 때문에 생체적합성, 항혈전성, 효소고정, 이온의 촉진 및 능동수송 등 생체기능성막으로서 다른 어떤 고분자막 보다 그 기능이 우수하다. 그러므로 이에 관한 연구도 활발하다^{1,2}.

본연구에서는 alkyl 및 aryl glutamate, leucine 등의 homo 또는 copolymer를 합성하여 액체 또는 기체분리막과 항혈전성에 관하여 시행한 연구결과를 간단하게 설명한다.

포스겐법³으로 합성한 N-carboxy anhydride (NCA)를 아민을 개시제로 균일 중합하여 만든 homopolypeptide의 permeability data는 Table 1과 같다. hydraulic permeability ($k_f w$)는 $2 \sim 4 \times 10^{-10} \text{mole/cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{atm}$, degree of hydration(H)은 셀룰로오스계 막보다 훨씬 작은 값이다. 活性化에너지는 $6 \sim 9 \text{Kcal/mole}$ 로서 순수한 물의 점성흐름(4Kcal/mole)보다는 크다⁴. 수용성 용질의 배제율은 分子量이 20,000이상일때 거의 완전제거되었다. 배제율은 $\text{PL} > \text{PMG} > \text{PBG}$ 순으로 감소하고 있다. NaCl 또는 urea등은 거의 배제되지 않는다. 중질분자 이하의 투과를 필요로 하는 인공신장등의 투석막에 적합하다⁵. Table 2에 block 및 random copolypeptide막의 per-

* 한양대 공대 공업화학과 (Kea Yong Kim, Dept. of Industrial Chemistry, College of Engineering, Hanyang Univ., Seoul 133, Korea)

meability data를 나타 냈다.

PMGL (copoly (γ -methyl-L-glutamate-L-leucine))막에서 Kw는 γ -methyl-L-glutamate의 함량이 많은 PMGL-9-1이 2.5×10^{-10} mole/cm $\cdot$ sec $\cdot$ atm인데 비하여 leucine함량이 많은 PMGL-1-9에서는 14배 정도가 작은 0.18×10^{-10} 이다. 이것은 γ -methyl-L-glutamate의 작용기와 펩티드중에서의 구조에 관계되는것으로 사려된다. 활성화에너지도 이것과 좋은 일치한 결과를 보여주고 있다. 한편 blockcopoly PBGL(blockcopoly(γ -benzyl-L-glutamate-L-leucine))막에서도 측쇄에 카르보닐기를 갖고 있는 γ -benzyl-L-glutamate의 함량이 많은것이 Kw가 크고 수화도, H도 크다.

Table 1. Permeability Data for Homopolypeptides

Polypeptides	Hydraulic permeability, Kw. (mole/cm $\cdot$ sec $\cdot$ atm) $\times 10^{10}$	Degree of hydration, H	Activation energy, E (Kcal/mole)
Poly-L-leucine	2.8	0.072	6.64
Poly- γ -benzyl-L-glutamate	3.7	0.023	6.20
Poly- γ -methyl-L-glutamate	1.91	0.062	9.16

Table 2. Permeability Data of Block and Random Copolypeptides Membranes

Sample no.	Hydraulic permeability, Kw. (mole/cm $\cdot$ sec $\cdot$ atm) $\times 10^{10}$	Degree of hydration, H	Activation energy, E (Kcal/mole)
Random copolymer			
PMGL-9-1	2.5	0.011	2.29
-1-1	2.02	0.034	13.65
-1-3	0.24	0.014	9.53
-1-9	0.18	0.014	9.45
Block copolymer			
PBGL-6-4	22.2	0.1594	8.398
-1-1	14.8	0.1264	9.966
-1-9	2.4	0.0938	9.326
Homopolymer			
PBG	6.3	0.023	6.20
PMG	5.2	0.062	9.16
PL	4.9	0.072	6.64

Tensile strength는 cuprophane이 240kg/m² 정도, random PMGL은 이것보다 약간 작은 160~80Kg/m²의 값을 나타내고 있다. 특히 γ -methyl-L-glutamate의 함량이 많아질수록 기계적강도는 작아지는 현상을 나타내고 있다.

혈액응고는 표면장력과 깊은 관계가 있다. 폴리머시료에 여러가지 액체를 가지고 Zisman방법⁶으로 측정한 임계표면장력과 혈액응고시간과의 관계는 Table 3과 같다. Bayer⁷등은 임계표면장력이 20~30 dyne/cm 범위에 있을때 항혈전성이 크다고 주장하고 있다. random PBGL에서는 Bayer의 주장과 좋은 일치를 보여주고 있다. random PBGL과 block PBGL에서 leucine 함량이 증가할수록 혈액응고시간 (CT)이 증가하는 결과를 보여주고 있으나 random PMGL에서는 오히려 γ -methyl-L-glutamate와 L-leucine 함량이 같은 PMGL-1-1이 혈액응고시간이 제일 길었다. Okano⁸등은 일정한 길이의 domain을 갖고 있는 친수및 소수성인 블록공중합체가 항혈전이 좋다는 주장을 하고 있는데 이 폴리펩티드에서는 일

Table 3. Surface Tension and Clotting Time of Copolypeptides

Sample no.	Surface tension (dyne/cm)	Clotting time (min)	CT-3*, ** (min)
Random polymer			
PBGL-9-1	37.0	15.5	24.5*
-1-1	29.0	22.5	31.0*
-1-3	32.0	29.5	27.2*
-1-9	28.1	36.0	28.2*
PMGL-9-1	25.5	18.5	
-3-1	29.1	28.0	
-1-1	28.1	29.5	
-1-3	26.3	25.5	
-1-9	18.9	21.5	
Block polymer			
PBGL-9-1	23.5	24.0	39.0**
-7-3	24.0	26.0	42.0**
-1-1	27.5	30.1	50.5**
-4-6	28.2	30.0	41.0**

*, **: Dipping the copolypeptides in 0.1% albumin solution for 5hrs(*) and 6hrs(**)

치한 결과를 얻지 못하였다.

한편 폴리펩티드의 극성기에 대한 투수성 (Jw), Kw, 임계표면장력 (γ_c) 등을 보면 Table 4와 같다. 여기서 d-PBGL는 copoly(γ -benzyl-L-glutamate-L-leucine)에서 benzyl기를 제거하고 카르복시기 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$)를 측쇄에 도입한 것이다.

고분자막을 통한 기체투과는 미세구조 특히 비결정부분을 통하여 일어난다⁹. 이 비결정성영역은 고분자쇄분자간의 응집에너지밀도의 영향을 받는다. 온도가 상승하면 분자쇄간의 열진동으로 자유용적이 커지며 기체의 확산이 용이하게 된다¹⁰.

폴리우레탄막과 폴리에스테르막의 결정성부분과 비결정성부분의 기체투과성을 검토하기 위하여 soft segment인 디올의 분자량이 다른 polyurethane을 중합하였다. 그리고 결정성 폴리머인 poly(ethyleneglycol terephthalate)와 비결정성인 poly(diethyleneglycol terephthalate)를 블렌드한 폴리머를 만들어 이들막의 CO_2 , O_2 및 N_2 의 투과성을 검토하였다. 이들막의 기체투과에 대한

투과 및 확산에너지 및 물성치는 Table 5와 같다. 투과 및 확산에너지는 $\text{CO}_2 > \text{N}_2 > \text{O}_2$ 순으로 감소하며 이것은 기체분자반경의 크기와도 일치한 결과를 나타내고 있다. 폴리우레탄막에서는 디올부분의 탄소수가 증가함에 따라 투과계수, 확산계수등이 증가하며 물의 투과는 non-viscous flow 형태를 나타내고 있다.

폴리우레탄의 측쇄의 치환기효과를 검토하기 위하여 $-\text{COOH}$ 와 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 기를 도입하고 아울러 acrylonitrile, acrylamindoxime, propylenesulfide를 graft시켜 이들막의 기체투과성을 검토하였다.

PU-N-1, 2, 3은 부틸기가 15, 30 및 45% 치환물, PU-N-4, 5는 각각 카르복시기 17.5 및 35.5% 치환물이다. 30°C 이상에서는 soft segment의 용융온도이므로 에탄올기체의 확산계수가 급격히 증가한다. 비극성기인 부틸기의 치환도가 증가함에 따라 에탄올증기의 확산계수는 감소, 45% 이상인 PU-N-3에서는 50°C 부근에서 PU의 확산계수보다 커진다.

40~45°C 이하에서는 PU가 다른 graft PU 보다 확산계수값이 크다. 그러나 40~45°C 이상에서는 graft PU가 side chain의 운동으로 증가하게 된다. 이 결과는 DSC의 Tgm온도와 일치하

Table 4. Permeability Data for Polypeptides

Sample	Poly-L-leucine	PBGL	d-PBGL
Jw, water flux (mole/cm ² ·sec)	1.5×10^{-6}	2.2×10^{-6}	2.5×10^{-6}
Kw (mole/cm ² ·sec·atm)	2.8×10^{-10}	7.5×10^{-10}	2.4×10^{-10}
γ_c (dyne/cm)	—	27	34

Table 5. Physical Properties and Activation Energies for Permeation and Diffusion of Polyurethane Membranes

Sample	η (rel)	Density (g/cc)	Ten.stn. (Kg/cm ²)	Gas	EP (Kcal/ mole)	ED (Kcal/ mole)	ΔH
PU-1	0.44	1.276	84.21	CO_2	28.54	37.91	-9.37
				N_2	27.83	32.52	-4.69
				O_2	26.03	28.32	-2.29
PU-2	0.52	1.286	70.69	CO_2	21.69	35.40	-13.71
				N_2	14.16	31.87	-17.71
				O_2	9.13	27.40	-18.27

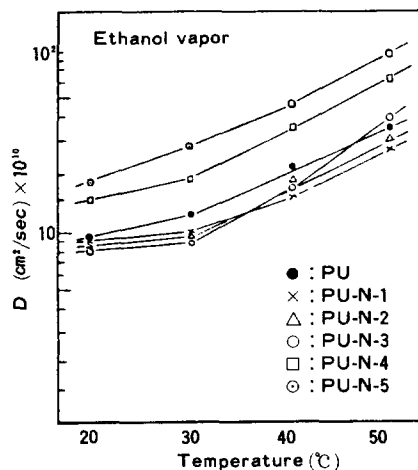


Fig. 1. Diffusion coefficients of ethanol vapor through PU and N-substituted PU membranes as a function of temperature.

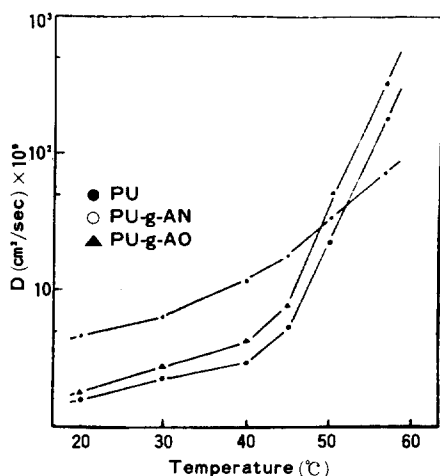


Fig. 2. Diffusion coefficients of ethanol vapor through PU, PU-g-AN and PU-g-AO membranes as a function of temperature.

게 된다.

Tgm이하에서는 PU의 side chain의 극성기간의 상호작용으로 $PU > PU-g-AO > PU-g-AN$ 순으로 확산계수가 감소되지만 Tgm이상에서는 상호작용이 약화되어 side chain의 운동이 일어나에 따라 형성되는 공간을 통하여 hole type diffusion이 일어나서 $PU < PU-g-AN < PU-g-AO$ 순으로 확산계수가 증가하게 된다. Tsm₁과 Tsm₂의 온도범위에서는 확산계수의 변화가 급격히 증가하는 현상을 보여주고 있는데 PU-g-S막이 PU 막보다 10배 정도 큰 값을 나타냈다 (60°C).

폴리우레탄에 대한 에탄올의 흡착은 수소결합이나 극성기등으로 극성표면장력이 큰 $PU-N-3 > PU-N-4 > PU > PU-N-1 > PU-N-2 > PU-N-3$ 순으로 감소하고 있다 (Fig. 3).

극성기를 갖고 있는 폴리우레탄막은 40~45°C 이하에서는 $PU > PU-g-AO > PU-g-AN$ 순으로 에탄올의 투과계수가 감소하지만 이온도범위이상에서는 반대현상을 나타내는 것은 치환기의 영향 때문이다.

에스테르형 폴리우레탄막의 활성화에너지는 4.62 Kcal/mole인데 비하여 소수성기인 부틸기가 치환된것은 이 수치와는 거의 비슷한 반면 극성기인 카르복시기가 치환된 것은 3배에 가까운 15

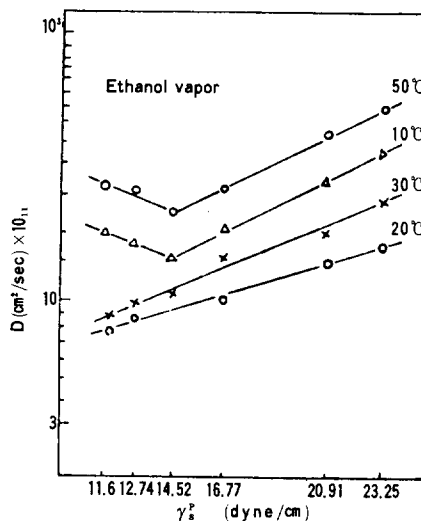


Fig. 3. Diffusion coefficients of ethanol vapor through PU and N-substituted PU membranes as a function of the polar component of surface tension at 680 mmHg.

Kcal/mole 정도였다. 또한 side chain이 graft된 PU-g-AN과 PU-g-AO막의 활성화에너지도 증가하였다. Tgm이상에서의 값이 Tem이하에서의 값보다 크다. 폴리우레탄막에서 투과계수, 확산계수 및 용해도는 카르복시기의 치환도가 클수록 또는 비극성기인 부틸기의 치환도가 작을수록 증가되어 막과 투과물질간의 수소결합이 투과에 영향을 미친다. side chain의 운동이 일어나는 Tgm 이하에서는 $PU > PU-g-AO > PU-g-AU$ 순으로 감소하며 그리고 Tgm 이상에서는 $PU > PU-g-AN < PU-g-AO$ 순으로 증가한다. 고분자막에서의 기체투과는 고분자의 segment를 형성하는 공간을 통하여 확산되지만 고분자의 극성기와 투과물질과의 수소결합이나 극성기와의 작용력에 의하여 alignment type diffusion으로 투과계수나 확산계수가 증가됨을 알 수 있었다¹¹.

Poly(ethylene terephthalate)(PET)와 비정질인 poly[(diethyleneglycol)terephthalate](P(DEG)T)를 PET와 혼합하여 제조한 막의 결정성에 따른 기체투과에 관한 실험을 하기 위하여 tetrachloroethane과 페놀의 혼합용매로 용해 제막한 다음

전자공여성 용매인 벤젠과 전자수용성 용매인 알코올 용매 중에서 결정화시켜 기체투과실험을 하였다. PET막의 투과계수는 $\text{CO}_2 > \text{O}_2 > \text{N}_2$ 순이며 확산계수는 $\text{O}_2 > \text{N}_2 > \text{CO}_2$ 순으로 감소하였다. 비결정질인 P(DEG)T의 함량이 증가함에 따라 투과계수 및 확산계수는 증가하였다.

같은 PET에 대해서도 용매 처리에 따른 결정화도의 증가에 따라 투과계수가 직선적으로 증가하였다. 또 주쇄중의 카르보닐기와 기체의 상호작용으로 투과계수에 영향을 미치고 있음을 알 수 있었다. 벤질알코올용액에서 처리한 막의 결정화도는 벤젠용액에서 처리한 막보다 낮았다. 벤젠의 경우는 0°C , 벤질알코올의 경우는 40°C 에서 결정화도가 급격히 증가하고 있다. 결정화개시온도가 다른 이유는 PET중에 침투된 용매가 가소제 역할을 하여 결정화를 위한 segment 운동의 개시온도가 저하되어 유리전하온도가 저하된 것으로 사려된다. 결정화도에 따른 기체투과특성을 보기 위하여 벤젠과 벤질알코올에서 처리한 PET막의 기체투과계수를 보면 Fig. 4와 같다. 결정화도가

증가함에 따라 투과계수는 직선적으로 감소하고 있다. Michaels등¹²은 분자크기가 서로 다른 기체를 이용한 결정화도가 다른 막의 투과실험에서 결정영역에서는 기체의 용해, 확산등이 없고 비결정성부분의 영향을 받음을 밝힌바 있다. 그는 비결정부분에서의 용해도계수, 확산계수, 기하학적 저해인자(τ), 고분자쇄의 부동화인자(β)등에 의하여 기체의 투과가 이루어진다고 하였다. PET막의 기체투과실험에서도 결정화도가 증가함에 따라 τ 와 β 값이 증가하고 있다. 폴리에틸렌막보다 기체투과하는 거리는 짧으나 가교효과등으로 투과계수에 영향을 미침을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. F. D. Fasman, 'Poly-L-Amino Acid', ed. E.D. Fasman, Marcel Dekker, Inc., New York, 1967.
2. Y. Kuroyanagi et al., *Colloid & Polym. Sci.* **261**, 591 (1983).
3. D. Doty and A. M. Holtzer, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 4493 (1954).
4. R. A. Horne, 'Water and Aqueous Solutions', Wiley, P. 704 (1972).
5. K. Y. Kim et al., *Polymer (Korea)*, **7**, 60 (1983).
6. H. W. Fox and W. A. Zisman, *J. Colloid Sci.*, **7**, 109 (1952).
7. R. E. Baier, *N. Y. Acad. Med.*, **48**, 257 (1972).
8. 岡野光未 et al., 高分子論文集, **36**, 209 (1979).
9. H. Eyring and S. Glasston, 'The Theory of Rate Process', McGraw-Hill, New York, 1941.
10. H. Eyring, *J. Chem. Phys.*, **4**, 283 (1934).
11. K. Y. Kim, *Polymer (Korea)*, **7**, 103 (1981).
12. A. S. Michaels, *J. Polym. Sci.*, **50**, 413 (1961).

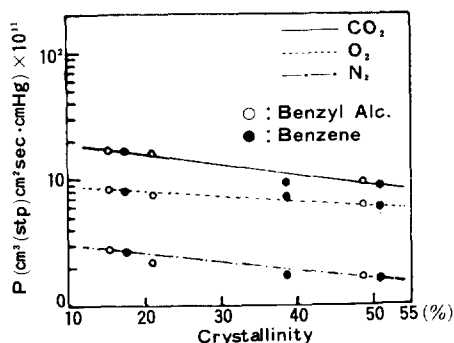


Fig. 4. Gas permeability coefficient P vs degree of crystallinity. condition; 10atm