

Poly(2-Hydroxyethyl Methacrylate) 수화겔 막에 대한 알카리 금속 염화물의 수송 현상

성용길 · 이춘기 · 전무식*

= Abstract =

Transport Phenomena of Alkali Metal Chlorides through Poly (2-Hydroxyethyl Methacrylate) Hydrogel Membrane

Yong-Kiel Sung, Choon-Ki Ree Mu-Shik Jhon*

The transport phenomena of alkali metal chlorides through poly(2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogel membrane have been studied using electro dialysis. The hydrogel membranes were prepared by the polymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate in the presence of 45%(V/V) H₂O and ethyleneglycodimethacrylate. The initiator used in the polymerization was azobismethylisobutyrate(AMIB) prepared from azobisisobutyronitrile (AIBN) using Mortimer method.

The permeability of alkali metal chlorides such LiCl, NaCl and KCl at 50 voltage was obtained. The permeability of NaCl was also observed at 30, 40, 50, and 60 voltages respectively. The concentration of solutes permeated through the membrane was measured by flame photometry.

The experimental results have been discussed with the comparison of apparent solute molecular size, the self-diffusion coefficient of solutes, the transport number of cations in aqueous solution. These indicates that poly(2 hydroxyethyl methacrylate) hydrogel membrane shows a specific selectivity for sodium ion.

1. 서 론

수화겔(hydrogel)은 물에 팽윤되고 그 구조내에 상당량의 물을 함유하는 고분자 물질이다. 수화겔들 중에서 친수성 methacrylate 고분자들은 생의학

적으로 응용할 수 있는 것으로 알려져 있다.

Poly(2-hydroxyethyl methacrylate)는 Wichterle와 Lim¹⁾에 의해 1980년에 최초로 만들어진 친수성 methacrylate 고분자이다.

그후 poly(2 hydroxyethyl methacrylate)를 이용한 생의학적 연구와 신체에 적용할 수 있는지의 여부에 대해서 논의 되어왔다²⁻⁶⁾.

Ratner와 Hoffman⁷⁾은 현재까지 알려진 생의학적 응용이 가능한 합성수화겔을 종합정리하면서, 조직에 대한 겔생체물질의 적응력은 수화겔내에 존재하는 많은량의 물이 겔과 용액의 계면장력을 감

<접수 : 1987년 12월 15일>

동국대학교 화학과

Dept. of Chemistry, Dongguk University

* 한국과학원 화학과

* Dept. of Chemistry, Korea Advanced Institute of Science and Technology

소시킨 결과라고 제안하였고⁸⁾, Lee와 공동연구자들⁹⁾은 poly(2 hydroxyethyl methacrylate)수화겔을 dilatometry, specific conductivity 및 differential scanning calorimetry로 조사한 결과를 토대로 그 수화겔 내에 세가지 종류의 물이 존재한다고 제안했다. 또 Sung¹⁰⁾은 differential scanning calorimetry, nuclear magnetic relaxation spectroscopy 그리고 물의 흡수착연구 등에 의해서 친수성 methacrylate수화겔내에 네가지 상태의 물이 있다는 사실을 정량적으로 확인하였다. 즉 강하게 결합되어 있는 물, 약하게 결합되어 있는 물, intermediate 상태의 물 및 bulk상태와 같은 물이 수화겔내에 존재하고 있다는 것이다.

한편 고분자막을 통한 용질의 수송현상을 설명하기 위해서 현재까지 두개의 메카니즘이 제안되었다. 즉 첫째는 용질분자들이 막의 구멍의 크기에 따라 수송된다는 "pore" 메카니즘이고, 둘째는 용질의 수송이 확산하는 용질과 막물격 또는 막내의 물에 의한 인력에 의해 늦어지거나 빨라진다는 "partition" 메카니즘이다.

Craig¹¹⁾는 분자량과 미세공이 있는 막에서의 수송속도 반감기 사이에는 일반적으로 선형관계가 있다는 것을 보였다. 그러나 "partition" 막에서는 속도반감기에 대한 분자량의 영향은 그러한 경향을 보이지 않는다는 것이 지적되었다¹²⁾. Ratner와 Miller¹³⁾는 poly(2-hydroxyethyl methacrylate)수화겔막들이 Urea에 대해 높은 투과성을 가지며, 이것은 용질과 막사이의 인력에 의해 기인된다는 것을 지적했고, 용질(설탕, 삼중수소물)들은 "미세공"처럼 작용하는 물의 영역을 통해서 수송이 일어난다고 논의하였다.

Chen¹⁴⁾은 탈수된 poly(2-hydroxyethyl methacrylate)수화겔막에 대한 물의 흡착은 가교제 함량에 대한 함수라는 것을 발견했으며 가교제 함량을 0.25%에서 2.05%까지 변화시키면서 물수송에 대한 다음과 같은 세 가지 다른 확산메카니즘을 정의하였다. i) 가교제 ethyleneglycoldimethacrylate 농도가 0.85% 이상일 때는 dissolutiondiffusion 메카니즘, ii) 0.4%보다 낮은 영역에서는 "pore" 메카니즘 iii) 0.40~0.85% 영역에서는 transition 메카니즘이다.

Lee¹⁵⁾ 등은 가교된 poly(2-hydroxyethyl methacrylate)막을 amide계열 화합물이 투과 할 때는 "partition"과 "pore" 메카니즘이 동시에 기여한다

는 것을 증명하였다. 한편으로 Wisniewski와 공동연구자들¹⁶⁾은 그들의 연구로 부터 Chen¹⁴⁾과 비슷한 결과를 얻었다.

그들은 확산계수가 가교제 함량이 증가함에 따라 감소하다가 6mole% 농도에서 한계값을 갖게 되며, 가교제 함량이 0~2.5mole% 영역에서는 확산계수의 감소가 매우 급격하다는 결과를 얻었다.

최근에 Wisniewski¹⁷⁾는 여러 가지 물함량을 갖는 수화겔을 합성하여 물 함량과 확산계수 사이의 관계를 연구하였다. poly(2-hydroxyethyl methacrylate), poly(methoxyethoxyethyl methacrylate) 등의 homopolymer와 2-hydroxyethyl methacrylate-methoxyethyl methacrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate-methoxyethoxyethyl methacrylate 등의 copolymer를 중합하여 3%~63% 영역의 물 함량을 갖는 수화겔을 만들었고, 그 연구에서 그는 겔 수화가 증가 할수록 Arrhenius 활성화 에너지가 순수한 물에서 삼중수소물의 활성화에너지에 접근한다는 것을 밝혔고, 용질의 분배계수는 수화겔중의 물에 대한 세종류 모델을 사용해서 poly(2-hydroxyethyl methacrylate)와 1mole% ethyleneglycoldimethacrylate로 가교된 poly(2-hydroxyethyl methacrylate)에 대한 계산치와 실험치를 비교한 결과, 무기염화물들은 먼저 "bulk"물 영역으로 분배되며, 따라서 용질은 수화겔중의 "bulk"물 영역으로 투과된다고 강조하였다. 그는 또 무기염화물 용액에서 poly(2-hydroxyethyl methacrylate)는 수화겔팽윤에 음이온이 묶은 농도에서 중요한 역할을 한다고 지적했고, 진한 농도에서는 큰 전하 밀도를 갖는 양이온(Li⁺, Ca⁺²)은 양이온과 물의 회합이 겔 팽윤에 더 큰 기여를 하며, 적은 전하밀도를 갖는 양이온(Na⁺, K⁺)에서는 음이온이 겔 팽윤에 중요한 역할을 한다고 보고하였다.

본 연구에서는 methyl methacrylate와 꼭 같은 라디칼을 낼 수 있는 중합개시제인 azobismethylisobutyrate를 α -azobisisobutyronitrile로부터 합성해서 ethyleneglycoldimethacrylate로 가교된 poly(2 hydroxyethyl methacrylate)수화겔 막을 중합하였다.

제조된 poly(2-hydroxyethyl methacrylate)수화겔막을 통한 LiCl, NaCl, KCl등 무기염화물의 수용액 중에서의 수송현상을 전류의 세기와 관련지워 연구하고자 electro dialysis 방법을 이용하였다.

전기투석된 양이온들의 투과량과 겔보기용질분자의 크기, 용질의 자체확산계수, 용액중 양이온의 수송수와의 관계를 고찰하였다.

2. 실험

2-1. 시약

본 실험에서 사용된 2 hydroxyethyl methacrylate는 Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd제품 이었다. 이 제품에 함유된 안정제로는 hydroquinonemonoethyl ether가 50ppm이었고, gas chromatography에 의한 순도측정은 95%였다. ethyleneglycoldimthacrylate는 Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd제품을 사용했고, 안정제로 hydroquinone이 0.01% 첨부되어 있었고, gas chromatography에 의한 순도측정을 97%였다.

LiCl, Wako Pure Chemical Industries, Ltd제품, 순도 98% ; NaCl, Showa Chemicals Co., Ltd제품, 순도 99.5% ; KCl, Sarabhai M. Chemicals제품, 순도 99.8%.

Azobismethylisobutyrate합성에 사용된 HCl기체는 황산과염산을 반응시켜 얻었으며 황산을 통하여 건조시켰다. α α -azobisisobutyronitrile은 Toky

Kasei Kogyo Co., Ltd제품이며, 순도 98%였다. 그 외 모든 약품은 시약용을 사용하였다.

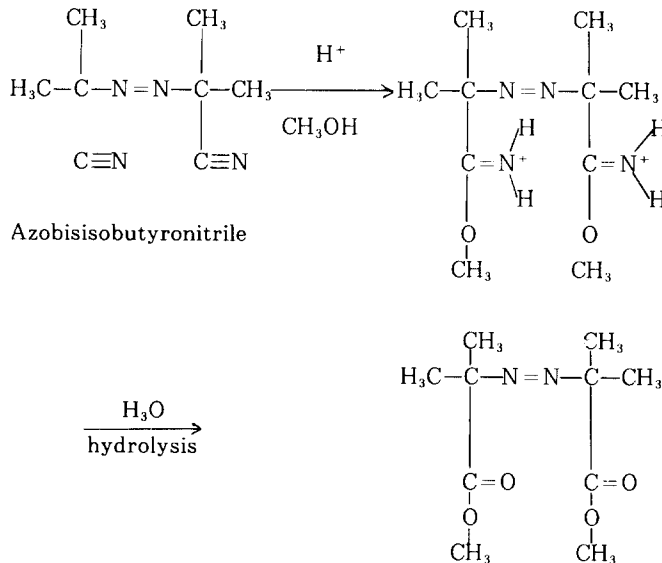
2-2. 합성

1) 개시제의 합성

본 연구에서는 azobismethylisobutyrate를 azobisisobutyronitrile로부터 Mortimer법¹⁸⁾에 의해 합성하였다. Azobisisobutyronitrile를 약 산성하에서 alcoholysis하여 nitrile기를 imino-ester염으로 변화시키고, 여과에 의해 생성물을 용액으로부터 분리하여 가수분해 하면 imino-ester기는 ester형태로 분해된다.

교반기, 온도계, 그리고 두개의 기체주입관을 갖춘 1ℓ 들이 4구 플라스크에 methanol 300ml와 azobisisobutyronitrile 45.0%(0.274mole)을 넣었다. 반죽덩어리를 교반하면서 건조된 HCl기체를 빠른 속도로 혼합물위를 통과시키면서, 5°C와 10°C사이에서 반응 속도를 유지시키기 위해서 냉각조의 온도를 -20°C 근처에서 고정하였다(dry ice-CCl₄혼합물을 사용했다).

HCl기체가 더 이상 흡수되지 않고(약 2시간 경과), 반죽덩어리가 맑은 용액이 되었을 때 0°C에서 하루 밤 정지하였다. 이 혼합물은 diimino ester dihydro-



chloride의 침전을 완결시키기 위해서 dryice와 acetone으로 -70°C까지 냉각시킨 후 빠르게 흡입여과를 하였다. 여액을 버리고 여과잔사(침전)는 모든고체가 얼음물에서 다 녹을때까지 뒤져어준 다음, 액체 혼합물은 불순물을 제거하기 위해 여과하고, 유기층을 분리하여 물로 씻고 Na₂SO₄상에서 건조시켰다.

이 용액을 여과하여 42.5g(74%)의 액체 diester를 얻어 냉각결정화 시켰다. 측정된 m.p는 30°C였으며, 문헌값¹¹⁾ mp30~33°C의 범위에 있었다.

본 실험에서 확인된 2 hydroxyethyl methacrylate, azobisisobutyronitrile, azobismethylisobutyrate에 대한 적외선 스펙트럼을 Fig. 1, 2, 3에 각각 수록하였다.

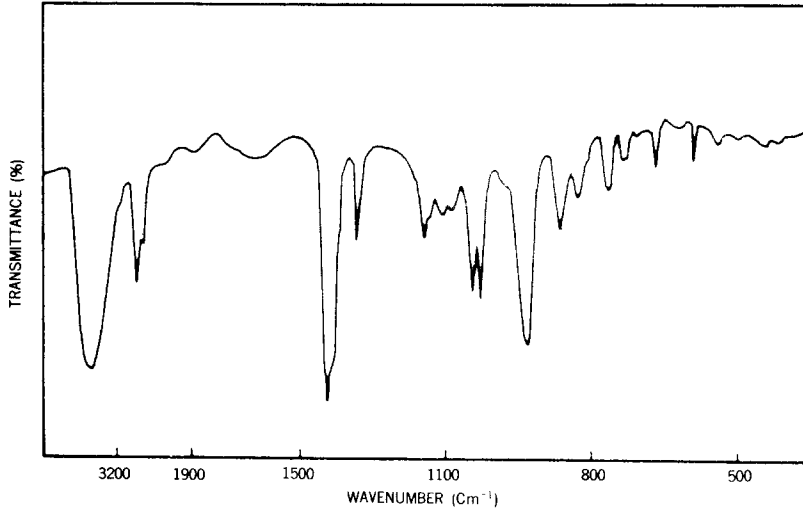


Fig. 1. The infrared spectrum of 2 hydroxyethyl methacrylate

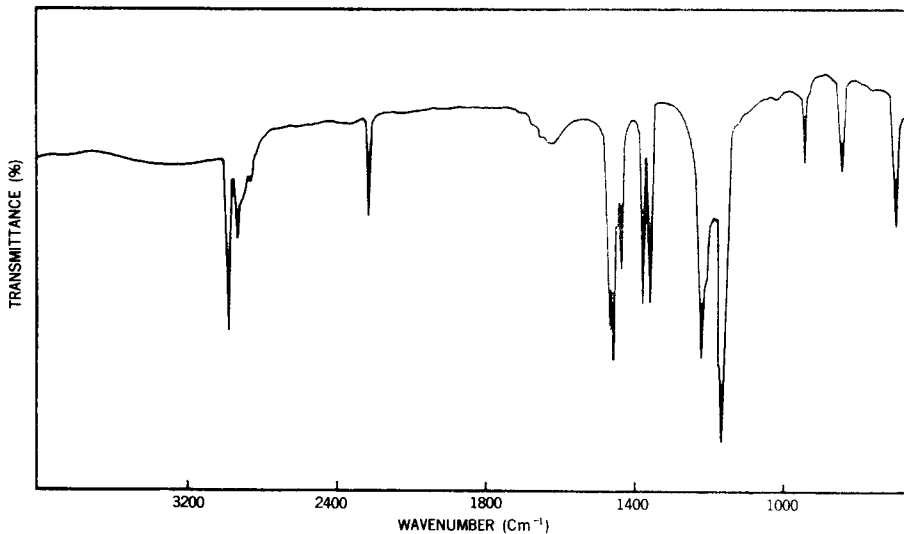


Fig. 2. The infrared spectrum of azobisisobutyronitrile

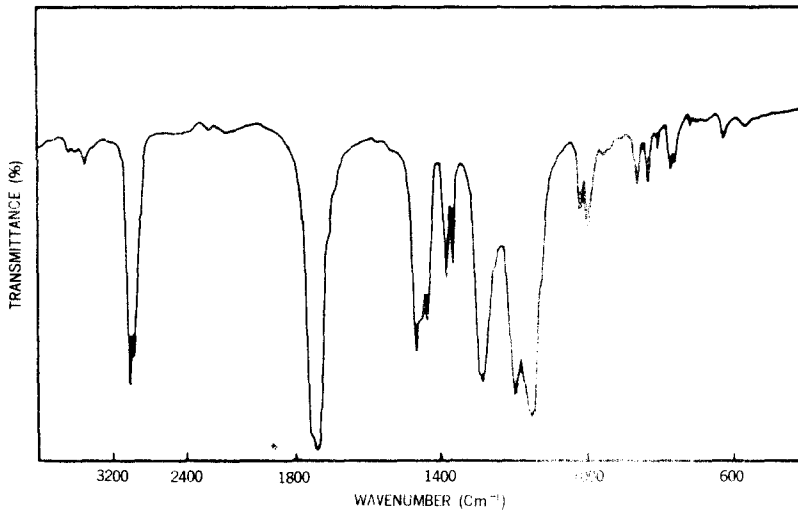


Fig. 3. The infrared spectrum of azobismethylisobutyrate

2) 친수성고분자의 중합

2-Hydroxyethyl methacrylate 2ml와 azobismethylisobutyrate 7.84 micromole/ml를 시험관에 넣고 이 용액을 질소기체로 bubbling시킨후, 진공펌프로 7mmHg에서, 중합된 수화겔속의 기포를 없애기 위하여, 1시간동안 기체를 뽑아낸 다음 60°C로 조정된 건조기속에서 24시간 중합시켜 투명하고 균일한 친수성 수화겔을 얻었다.

Azobisisobutyronitrile은 2-hydroxyethyl methacrylate에 대해 적은 용해도를 보였으나, 합성된 azobismethylisobutyrate는 큰 용해도를 가져서 중합하기에 편리한 점이 있다.

2-hydroxyethyl methacrylate, ethyleneglycoldimethacrylate, azobismethylisobutyrate 및 10% ethyleneglycol이 수용액의 조성에서도 동일조건하에서 균일한 겔을 얻었다. 사용된 ethyleneglycol은 수화겔의 물함량은 변화시키지 않으나, 고분자침전을 억제하며 불균일 수화겔의 형성을 방지한다. 이렇게 제조된 수화겔은 모든용매가 완전히 제거될 때까지 2주일동안 증류수 속에서 정치하며 매일 신선한 증류수로 바꾸어 주었다.

용매로서 10% ethyleneglycol수용액대신 2-hydroxyethyl methacrylate에 대해 45%(V/V) H₂O를 사용해도 같은 결과를 나타내며, ethylene glycol을 제거할 필요가 없었다. 이 결과에 근거해서 본 연구에서는 45%(V/V) H₂O속에서 2-hydroxyethyl

methacrylate를 중합하였다.

3) 막의 중합제조

일정한 간격을 갖는 2개의 유리판 사이에서 용매 존재하에 단량체를 중합하여 막을 만들었다¹⁹⁾. 가교제함량을 변화시키면서 세 종류의 막을 제조하였고, 중합제조한 각각의 막의 조성은 Table 1과 같다.

이런 용액은 사용전에 질소기체로 bubbling하였다. 주사기를 이용하여 이 용액 약 2ml를 깨끗한 유리판 사이에 주입시키고 60°C 조정된 건조기속에서 90분간 중합하였다. 중합이 완료되면 증류수속에 넣어서 충분히 팽윤시킨다음 두 유리판을 분리시켜 막을 얻었다. 제조된 막은 평형에 도달될때 까지 증류수 속에서 정치한 후 사용했다. 개시제 함량

Table 1. The composition of prepared membrane

HEMA (ml)	Water (ml)	EGDMA (mole%)	AMIB ($\times 10^{-6}$ mole/ml)
10.0	8.20	0.96	7.84
10.0	8.20	3.00	7.84
10.0	8.20	5.24	7.84

2-3. 측 정

1) 기구 및 장치

Ethyleneglycoldimethactylate로 가교된 poly(2-

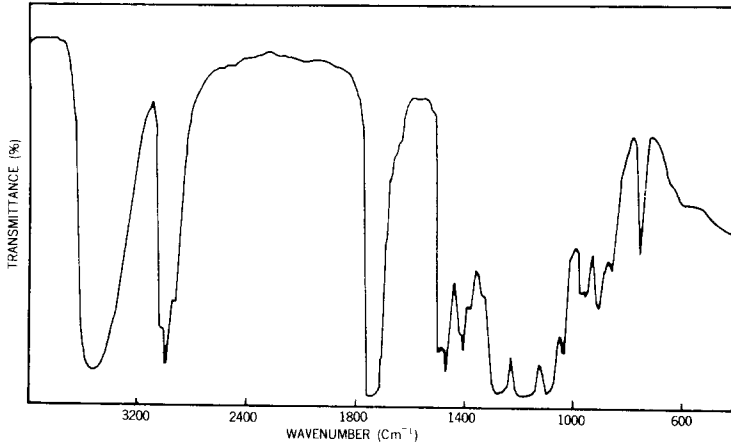


Fig. 4. The infrared spectrum of poly(2-hydroxyethyl methacrylate) membrane

은 일정하게 7.84micromole/ml을 사용했고, 가교제 농도가 증가할수록 막의 강도가 증가되었고 실험하는 동안 취급이 용이하였다.

막의 두께는 유리판 사이에 붙인 유리테이프로 조절할 수 있으며, 막두께의 측정은 막위의 물을 여과지로 가볍게 흡수시키고 미리 알고 있는 두께의 셀로판 사이에 막을 넣어서 micrometer(MFG. Co., N. S. K Japan)로써 측정하였다. 측정값에서 두장의 셀로판 두께를 빼면 실제 막의 두께를 얻을 수 있다. 측정된 평균두께는 0.14mm였다. Poly(2-hydroxyethyl methacrylate)수화겔막에 대한 적외선 스펙트럼을 Fig. 4에 수록하였다.

hydroxyethyl methacrylate)수화겔막을 통한 Li^+ (aq), Na^+ (aq), 및 K^+ (aq)의 투과현상을 전류의 세기와 관련지워 고찰하기 위하여 Mitamura Riken Kogyo Co., Ltd 제품인 전기투석기(Model No. 6-80)를 투과장치로서 사용하였다. 이 투석기는 3개의 격실을 갖고 있으며, 중앙에 투석조가 있고 좌우에 각각 백금전극을 갖고 있는 투석조가 있다.

투석조의 용량은 다음과 같다.

중앙투석조부피 : $600cm^3$

좌우투석조부피 : $300cm^3$

용액과 접촉된 막의면적 : $S=39.08cm^2$

투과실험을 위해서 먼저 세개의 격실을 완전히 분리하여, 각 격실사이에 막을 장치한 후 물이 새지 않도록 완전히 조립한다. 세개의 격실에 각각 증류수를 채우고 하루정도 방치하면서 물의 누수여부를

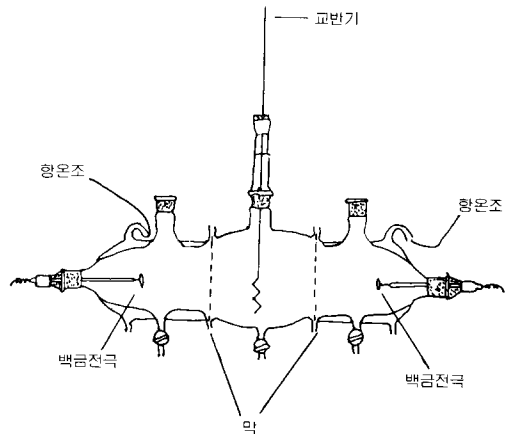


Fig. 5. The schematic diagram of electrodiolysis cell for membrane transports

조사한 다음, 중앙의 투석조에 있는 증류수를 빼낸 후 전해질 용액을 채웠다. 이때 사용된 농도는 0.01N 이었다. 전기투석기를 수평으로 유지하고 양쪽 백금전극에 전선을 연결하여 전압을 고정하고, 투석조의 교반속도는 1,600rpm 정도로 고정시켰다.

투석된 용질의 농도는 flame photometry법을 이용했고, Perkin-Elmer, Coleman Model151 flame photometer를 사용하여 측정했다.

연료기체는 propane(화학용)를 사용했고, 게이지 압력은 5psi로 조절했다. 연소기체인 산소(화학용)는 13~15psi로 조절했다.

2) 측정 및 분석

50V에서 LiCl, NaCl, KCl의 투과량을 측정하였다. 좌우투석조에서 매시간 1ml피펫으로 용액을 취하여 그때 흐른 전류량을 조사하였다.

다음에는 30V, 40V, 50V, 60V에서 NaCl용액의 투과량을 측정하였다.

불꽃광도계 측정을 위한 시료 1ml를 피펫으로 취하여 100ml용량 플라스크에 넣고 희석한 후 2ml컵에 넣어 아래와 같이 각각 측정하였다.

1. 나트륨이온(Na⁺)

- 필터를 나트륨으로 고정한다.
- 희석된 낮은 쪽 나트륨표준액으로 영점조절기를 이용하여 영점을 맞춘다.
- 희석된 높은 쪽 나트륨표준액(2.00meq Na/ℓ ; 1.00meq K/ℓ)으로 0~400Na 계수기의 200meq/ℓ 를 표준조절기로서 조절한다.
- b, c를 되풀이 조절한다.
- 시료를 분출시킨후 10~15초후에 Na 값을 읽는다.

2. 칼륨이온(K⁺)

희석된 낮은 쪽 칼륨표준액으로 영점을 조절하고, 희석된 높은 쪽 칼륨표준액(2.00meq/ℓ ; 1.00meq K/ℓ)으로 0~10K 계수기의 0과 10을 각각 맞춘다.

3. 리튬이온(Li⁺)

희석된 낮은 쪽 리튬표준액(0meq Li/ℓ ; 1.75meq Na/ℓ)과 희석된 높은 쪽 리튬표준액(0.05meq Li/ℓ ; 1.75meq Na/ℓ)으로 0~5 Li 계수기의 0과 5를 각각 맞춘다. 시료컵 18개를 다 측정 한 후 다시 영점과 표준점을 표준액으로 조절하여 측정하였으며, 불꽃선택에 많은 주의를 요하였다.

3. 결과 및 검토

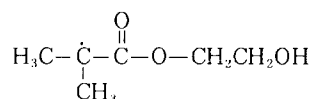
3-1. 개시제

많은 종류의 자유라디칼 개시제가 친수성 methacrylate합성에 사용되어 왔다. 즉 azo화합물, 과산화물, 산화환원촉매 등이 있고, 자외선과 감마이온화복사선, 전기적개시법도 이용되었다. Azo화합물로는 azobisisobutyronitrile등이 사용되며 ; 과산화물에는 alkylperoxide, hydroperoxide, benzoylper-

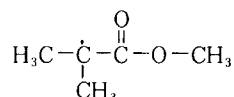
oxide ; 산화-환원제는 ammonium persulfate Potassium persulfate, Sodium bisulfate등이 있다.

그런데 선택된 개시제에 따라서 바람직하지 않는 결과를 고분자 말단기에 갖게되는 경우가 있다²⁰⁻²¹⁾. 예를 들면 alkylperoxide는 아마도 hydroxyl 말단기와 ether linkage를 만들게 되며, 산화-환원계에서는 sulfate 혹은 persulfate를 말단기로 갖게 되고, 따라서 주골격과 달라지게 되고 고분자 말단에 이온성 특질을 띄게 될 것이다.

따라서 2 hydroxyethyl methacrylate에 대한 이상적 개시제는 2 hydroxyethyl methacrylate와 똑같은 라디칼 일 것이다.



혹은 그 다음으로 methyl methacrylate와 같은 라디칼 즉 isobutyric acid의 methyl ester가 내어 놓은 라디칼 등 일 것이다.



본 연구에서 사용된 개시체는 azobisisobutyronitrile에서 합성된 azobismethylisobutyrate(AMIB)이며, methyl methacrylate라디칼을 낼 수 있다. azobisisobutyronitrile의 특성 peak(Fig. 2)를 보면 2,000~2,273cm⁻¹에 C=N stretching, 1,250~1,020cm⁻¹ 근처에 C-N peak, 그리고 2,962cm⁻¹에 CH₃의 C-H Stretching, 1,375cm⁻¹ 근처에 C-H bending이 나타나 있다. 합성된 azobismethylisobutyrate(Fig. 3)의 특성 peak는 1,748cm⁻¹에 (C)-O-CH₃의 카보닐 peak, 1,150~1,200cm⁻¹에 C-O-C peak, 1,030~1,230cm⁻¹에 C-N stretching, 1,375cm⁻¹, 1,450cm⁻¹ 근처에 C-H bending, 2,872cm⁻¹에서 CH₃-C-의 stretching이 나타나 있다.

3-2. 막조성

2 Hydroxyethyl methacrylate의 적외선스펙트럼(Fig. 1)과 azobismethylisobutyrate를 개시제로 사용하여 ethylenglycoldimethacrylate로 가교된 poly(2 hydroxyethyl methacrylate)수화겔막에 대한 적외선스펙트럼(Fig. 4)을 비교하면 다음과 같다.

Fig. 1에서 2-hydroxyethyl methacrylate특성

peak가 $3,520\text{cm}^{-1}$ 에서 O-H stretching, $2,955\sim 2,922\text{cm}^{-1}$ 에 $-\text{CH}_2-\text{OH}$ 의 CH_2 stretching, $1,730\text{cm}^{-1}$ 에

C=O peak, $1,475\sim 1,460\text{cm}^{-1}$ 에 $-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ 의 CH_2 peak, $1,360\text{cm}^{-1}$ 에 CH_3 bending, $1,200\text{cm}^{-1}$ 근

처에 C-O stretching, 939cm^{-1} 에서 $\text{R}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{R}}{\text{C}}=\text{CH}_2$ 의 CH_2 wagging이 나타나 있다.

Fig. 4에서는 2 hydroxyethyl methacrylate의 특성 peak가 각각 강력하게 나타나 있다. 위의 사실로 부터 원래 만들고져 계획했던 화합물들이 얻어진 것을 확인할 수 있었다.

3-3. 수화이온의 투과량

5.24 mole% ethylenglycoldimethacrylate 막을 통한 LiCl, NaCl, KCl 수용액의 전기투석결과를 Table 2에 나타내었다. 무기염화물 양이온의 r^2 값은 Table 3에 나타내었으며, 여기서 r^2 값은 수화된 이온의 변경계수이며, 이 값은 수화된 이온의 단면적에 비례한다.

이 연구에 사용된 염화물 양이온의 수화반경값은 확산계수, 점성도, 이온전도도를 실험적으로 측정하여 얻은 값 들이다²²⁾. 용질의 자체확산계수(D)²³⁾와 수용액에서의 양이온의 수송수(t_+)²⁴⁾는 각각 Table 4와 Table 5에 있다. poly(2-hydroxyethyl methacrylate)막에 대한 확산계수와 투과하는 양이온의 수화반경과의 관계는 Fig.에 나타나 있다¹⁷⁾.

양이온의 수화반경(r^2)값의 크기는 $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})_x > \text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_x > \text{K}^+(\text{H}_2\text{O})_x$ 순이다(Table 3). 용질의 자체확산계수와 양이온의 수송수는 $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ 순서로 감소된다(Table 4, 5). 따라서 K^+ 이 제일 큰 투과량을 보여줄 것이라고 예상되지만 실제 실험결과는 $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Li}^+$ (Table 2).

Poly(2-hydroxyethyl methacrylate)수화겔막은 Na^+ 에 대해서 선택성이 큰 것으로 나타났다. Li^+ 은 큰 수화반경 때문에 투과량이 적었고, 위와 같은 결과는 전류를 통하지 않은 Wisniewski¹⁷⁾의 결과와 같은 경향을 보여주었다(Fig. 6).

Table 6은 전압변화에 따른 NaCl의 투과량을 측정 한 결과이다. 이 결과에 따르면 전압이 증가함에 따라 투과량이 증가하였다.

이것을 유동이 다음 세가지 원인에 기인되기 때문이다. 즉 i) 농도 기울기에 의한 이온의 유동확산,

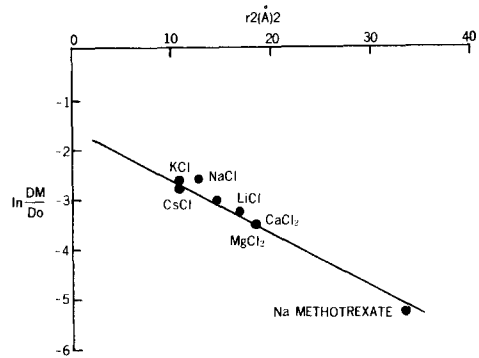


Fig. 6. The dependence of membrane diffusion coefficient on cation hydrated radii in p HEMA

Table 2. The permeabilities versus time at 50 and 25°C

Time (min)	$\ln C_t / C_0$		
	Na^+	K^+	Li^+
60	-5.809	-5.906	-
120	-5.086	-	-5.159
180	-3.658	-4.094	-4.977
240	-2.495	-2.742	-3.080
300	-1.630	-1.826	-2.326
360	-1.094	-1.297	-
420	-0.977	-1.050	-

Table 3. The r^2 values of solutes²²⁾

Solute	$r^2(\text{A}^2)$
$\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})_x$	14.59
$\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_x$	12.82
$\text{K}^+(\text{H}_2\text{O})_x$	10.96
$\text{Cs}^+(\text{H}_2\text{O})_x$	10.82
$\text{Ca}^{+2}(\text{H}_2\text{O})_x$	16.97
$\text{Mg}^{+2}(\text{H}_2\text{O})_x$	18.31

ii) 전기장에서 전하의 흐름에 의한 전도, iii) 온도, 압력, 밀도차에 의한 흐름인 hydrodynamic flow가 있다. 이 실험결과에서는 주로 i)과 ii)에 의해서 유동이 지배된다고 생각된다.

Fig. 7에서는 전류를 통하지 않을 경우에 상태투과도를 결정하는 식²⁵⁾에 Table 6의 실험 결과를 적

-성용길 외 : Poly(2-Hydroxyethyl Methacrylate) 수화겔 막에 대한
알카리 금속 염화물의 수송 현상-

Table 4. The self-diffusion coefficient of solutes²³⁾

Solute	$D_0 \times 10^5 (\text{cm}^2/\text{sec})$
LiCl	1,268
NaCl	1,479
KCl	1,841
CsCl	1,864
CaCl ₂	1,109
MgCl ₂	1,100

Table 5. The transport number of cations in aqueous solution at 25°C in 0.01N solutions.

Solute	Transport number(t_+)
LiCl	0.3289
NaCl	0.3913
K Cl	0.4902

용해서 전유량에 대한 확산유량(J_D)과 전도에 의한 유량(J_C)의 기여를 고찰했다.

$$\ln(2-3 C_t/C_0) = -US\left(\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2}\right)t$$

여기서

C_t ; 시간 t 에서의 농도

C_0 ; $t=0$ 에서의 농도

U ; 투과도

S ; 용액과 접촉된 막면적

V_1, V_2 ; 각 투석조의 부피 이다.

위 식에서는 t 에 대한 $\ln(2-3 C_t/C_0)$ 의 도표는 직선성을 나타내나 전류를 통한 결과는 완만한 곡선성을 나타내었다.

Table 6과 Fig. 7에서 알 수 있는 바와같이 통한 전류량이 5mA이하에서는 식(1)에 잘 따르게 되어

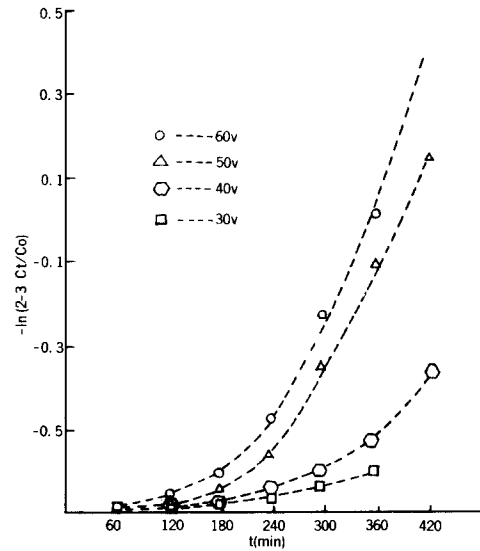


Fig. 7. The diffusion of 0.01N NaCl through poly(2-hydroxyethyl methacrylate) membrane at 25°C

확산이 지배적인 역할을 하는 것으로 판단되며, 10mA 이상에서는 식(1)을 적용할 수 없을 정도의 큰 편차를 보였다. 이 사실로부터 10mA 이상에서는 전도에 의한 유량이 전유량에 큰 기여한다고 생각할 수 있다. 따라서 전류를 통한 경우에는 확산에 의한 유량과 전도에 의한 유량의 합이 전유량에 기여한다고 생각할 수 있다.

즉

$$J = J_D + J_C \tag{2}$$

로 나타낼 수 있다.

Fig. 8에서는 시간에 대한 전류의 비를 조사해

Table 6. The permeabilities of 0.01N-NaCl aqueous solution at various voltages and 25°C

Time min	Ampere (MA)				C_t / C_0				$\ln C_t / C_0$			
	30V	40V	50V	60V	30V	40V	50V	60V	30V	40V	50V	60V
60	0.2	0.3	0.5	0.6	1.96×10^{-3}	-	1×10^{-3}	1.11×10^{-3}	-6.24	-	-6.88	-6.80
120	0.4	0.7	2.5	3.1	8.07×10^{-3}	2.63×10^3	6.1×10^{-3}	0.02	-4.82	-5.94	-5.09	-3.86
180	0.8	2.0	6.5	6.9	8.25×10^{-3}	0.02	0.03	0.05	-4.80	-4.08	-3.66	-2.93
240	1.7	3.9	11.8	12.4	0.02	0.03	0.08	0.13	-3.79	-3.64	-2.49	-2.04
300	2.5	6.4	16.6	19.2	0.04	0.06	0.196	0.25	-3.32	-2.85	-1.63	-1.40
360	3.8	9.0	21.5	24.5	0.06	0.15	0.34	0.36	-2.78	-1.88	-1.09	-1.02
420	5.6	11.7	27.9	29.5	-	0.19	0.38	0.44	-	-1.66	-0.98	-0.81

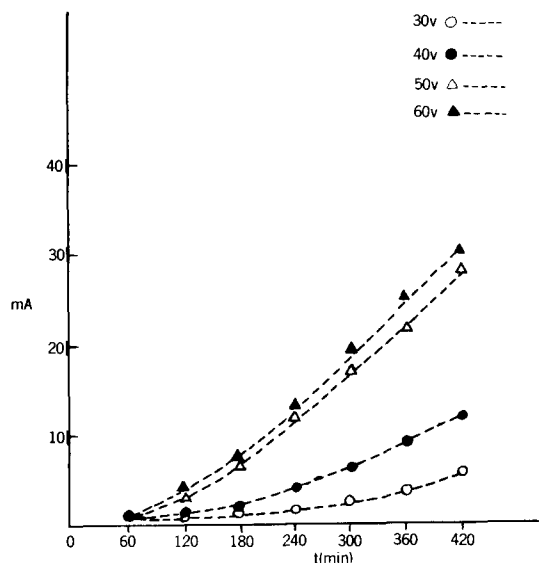


Fig. 8. Ampere versus time of 0.01N-NaCl through poly(2 hydroxyethyl methacrylate) membrane at 25°C

보았다.

이 결과는 낮은 전압쪽에선 곡선을 나타내고 있으나, 50V, 60V에서는 직선성을 보여주고 있었다. 이 사실은 높은 전압쪽에서도 전도에 의한 유동이 주로 기여하며, 낮은 전압쪽에서는 확산과 전도에 의한 유동이 함께 기여되기 때문이라고 생각된다.

중합하면 중합개시제 azobismethylisobutyrate를 Mortimer법¹⁸⁾으로 합성하여, 5.24mole% ethyleneglycoldimethacrylate로 가교된 poly(2 hydroxyethyl methacrylate)수화겔막을 중합하였다. 또 poly(2-hydroxyethyl methacrylate)수화겔막을 통한 Li⁺(aq), Na⁺(aq), K⁺(aq)의 electro dialysis를 측정하였고, electro dialysis를 관찰한 결과는 용액중 양이온의 수송수가 K⁺ > Na⁺ > Li⁺순서로 감소하지만, 투과량은 Na⁺ > K⁺ > Li⁺순서로 감소하였다. 이 사실은 poly(2-hydroxyethyl methacrylate)수화겔막이 Na⁺에 대해서 특별한 선택성을 갖는 것으로 나타났다.

감사의 글 : 본 연구는 한국과학재단 연구비의 지원에 의하여 이루어진 바 이에 대하여 심심한 감사를 드린다.

참 고 문 헌

- 1) Wichterle, O. and Lim, D., *Nature*, 185, 117 (1960).
- 2) Jadwin, T. A., Hoffman, A. S. and Vieth, W. R., *J. Appl. Sci.* 14,1339 (1970).
- 3) Refojo, M. F., Contact Lenses, "Encyclopedia of Polymer Science and Technology"; John Wiley and Sons, Inc.: New York(1976); Supplement Vol. 1. pp. 195~219.
- 4) Ikcanner, L. D., Yasuda, H. K. and Clark, H. C., *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, 69~72 (1968).
- 5) Levowitz, B. S., La Guerre, J. N., Calem, W. S., Gould, F. E., Scherrer, J. and Schoenfeld, H., *Trans. Amer. Soc. Artif. Int. Organs* 14, 82 (1968).
- 6) Anderson, J. M., Koinis, T., Nelson, T., Horst, M., Love, D. S., "Hydrogels for Medical and Related Applications, : ACS Symposium Series, 31, Andrade, J. D., Ed., American Chemical Society : Washington D. C., (1976); pp. 167~79.
- 7) Ratner, B. D., Hoffman, A. S., "Hydrogels for Medical and Related Application," ACS Symposium Series, 31, Andrade, J. D., Ed., American Chemical Society, Washington, D. C., (1976); pp. 1~36.
- 8) Andrade, J. D., "Interfacial Phenomens and Biomaterials" *Med. Instrumentation*, 7, 110 (1973).
- 9) Lee, H. B., Andrade, J. D. and Jhon, M. S., *Polymer Preprints* 15(1), 706~11 (1974).
- 10) Sung, Y. K., Ph. D. Dissertation. The University of Utah, Salt Lake City, Utah. (1978).
- 11) Craig, L. C. and Konigsberg, W., *J. Phys. Chem.*, 65, 166 (1961).
- 12) Lyman, D. J., *Trams. Am. Soc. Int. Org.* 10, 17 (1964).
- 13) Ratner, B. D., Miller, I. F., *J. Biomed. Mater. Res.* 7, 353 (1973).
- 14) Chen, R. T. S., *Polymer Preprints* 15(2), 387

-성용길 외 : Poly(2-Hydroxyethyl Methacrylate) 수화겔 막에 대한
알카리 금속 염화물의 수송 현상-

- (1974).
- 15) Lee, K. H., Jee, J. G., Jhon, M. S. and Ree, T., *J. Bioeng*, 2, 269 (1978).
 - 16) Wisniewski, S., Kim, S. W. Gregonis, D. E. and Andrade J. D., in pp. 80~87 of Reference 6.
 - 17) Wisniewski, S., Ph. D. Dissertation, The University of Utah, Salt Lake City, Utah, (1979).
 - 18) Mortimer, G. A., "A New High-Temperature Free-Radical Source", *J. Org. Chem.*, 30, 1632 (1965).
 - 19) Ratner, B. D. and Miller, I. F., *J. Biomed. Matl. Res.* 7, 353 (1973).
 - 20) Odian, "Principles of polymerization" McGraw Hill, (1970).
 - 21) Lentz, R. W., "Organic Chemistry of Synthetic High Polymers", Interscience (1967).
 - 22) Nightingale, E. R., *J. Phys. Chem.* 63, 1381 (1959).
 - 23) Robinson, R. A., Stokes, R. H., "Electrolyte Solutions", 2nd ed., Academic Press, Inc., New York, (1959) Appendix 11.2, pp. 515.
 - 24) Bockris, J. M. and REDDY, A. K. N., *Modern Electrochemistry 1*, (1970); Chap. 4.
 - 25) Lyman, D., *J. Annual Report. Contract NIH 70~2017*, National Institute of Health (1971).