

Poly (1-methyl-4-vinylpyridium iodide-co-styrene)막을 통한 유기음이온의 투과특성

이 광 재 · 한 정 우 · *박 돈 희 · 조 영 일
연세대학교 공과대학 화학공학과
*전남대학교 공과대학 화학공학과

Transport Characteristics of Organic Anions through Poly (1-methyl-4vinylpyridium iodide-co-styrene) Membrane

Kwang Jae Lee, Jeong Woo Han, Don Hee Park*, Yung Il Jo

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Yonsei University

*Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Chonnam National University

ABSTRACT

In this study poly (1-methyl-4-vinylpyridinium iodide-co-styrene) membrane with pyridinium cation as a fixed carrier was synthesized and the transport characteristics of the membrane was examined over various factors.

As the concentration of the fixed carrier in the membrane was increased, the water content was increased. Meanwhile, the counter current of the organic anion and the chloride ion, the following results was obtained. Initial flux of Cl^- , organic anion and Na^+ decreased with the increasing thickness of membrane, and as the concentration of the fixed carrier increases, the initial flux of Cl^- and organic anion increase but the initial flux of Na^+ decreased.

The flux equation of the organic anion, CCl_3COO^- was obtained from saturation kinetics as follows:

$$V_0 = \frac{(8.67 \times 10^{-5}) \cdot [\text{NaCl}]}{9.63 \times 10^{-2} + [\text{NaCl}]} \text{ mol / cm}^2 \text{ h}$$

서 론

막에 의한 기질의 수송에 있어서 선택성과 능동 수송 기능을 갖추기 위해서는, 막 중에 기질의 수송 매체가 되는 전달자(carrier)를 결합하지 않으면 안된다. 기질과 선택적인 상호 작용을 갖는 전달자를 어떻게 합성막에 결합 하느냐는 합성막의 분자 설계에 있어서 중요한 연구 과제가 되고 있으며, 이와 같은 전달자를 도입한 막의 종류에는 전달자가 고정되어 있는 고정전달자 막과 막내에서 전달자의 유동이 가능한 액막(유동막)이 있다 (1, 2).

고정전달자 막에서는 물질이동시 어느 정도의 포텐셜 장벽을 넘어야 하는 반면 유동전달자 막에서는 물질이동을 막내 확산이 지배하므로 전달자가 큰 분자종이 아닌 한 플럭스는 비교적 크다(3).

이와 같은 능동 전달은 T. Teorell이 최초로 양이온 교환막을 이용하여 이 현상을 정량적으로 연구한 바 있으며(4), 최근에는 액막을 사용하여 유동 전달자를 통한 이온 전달 현상에 대하여 많은 연구가 진행되고 있으나, 액막은 실질적으로 사용 가능 수명이 짧고, 불안정하다는 단점을 갖고 있어 고정 전달자를 갖는 합성막의 연구가 시도되고 있는 실정이다(1, 5).

이의 예로서 M. Yoshikawa, M. 등은 poly(1-propenoyl-9-acridinylamine-co-acrylonitrile) 막(6), poly(2-vinylpyridine-co-styrene) 막(7), poly(1-vinyl-imidazole-co-styrene) 막(8)을 통한 할로겐 이온의 투과기구에 대하여 연구보고한 바 있다. 또한 K. Koyama 등은 poly(1-butyl-2-vinylpyridinium chloride-co-styrene) 막을 역삼투 공정에 응용시켜 89-95% 정도의 Na⁺ 이온 배제 효과를 얻은 바 있다(9).

위의 결과에서 pyridine, acridine, imidazole과 같은 염기성 작용기는 음이온의 선택적 분리 및 능동전달 능력을 보이고 있으며, 질소 원자를 갖는 다른 heterocycle도 같은 이동 능력을 나타낼 것으로 여겨진다(4, 10).

본 연구에서는 음이온의 능동 수송 기능을 갖는 합성 막의 제조를 목적으로 음이온을 포착하는 능력이 있는 전달자로서 pyridinium 양이온을 합성막 중에 고정시켜, 이러한 합성막을 통한 음이온의 능동 수송 능력 및 제막 변수에 따른 투과 특성을 고찰 하고자 하였다.

재료 및 방법

Poly(1-methyl-4-vinylpyridinium iodide-co-styrene) 막의 합성

본 연구에서는 pyridinium 양이온에 의한 음이온의 능동전달을 고찰하기 위하여 poly(4-vinylpyridine-co-styrene)을 중합하고, 이를 다시 iodomethane과 alkylation 시켜 poly(1-methyl-4-vinylpyridinium iodide-co-styrene)을 제조한 후 막상으로 casting 하였다. 시약으로서 4-vinylpyridine (4-vpy) (Aldrich Chemical Co.)과 styrene (st) (Junsei Chemical Co.), α , α' -azobis-isobutyronitrile (AIBN) (Junsei Chemical Co.)은 통상적인 방법으로 정제하여 사용하였다(11).

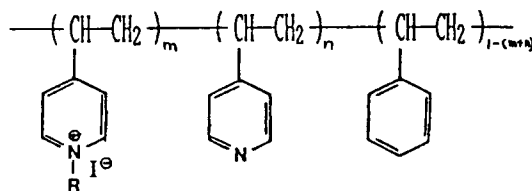
먼저 poly(4-vinylpyridine-co-styrene)은 4-vinylpyridine의 몰분율을 0.2, 0.4의 두가지로 고정시킨 후, 질소로 밀봉한 중합관내에서 전체 단량체 1몰당 0.78 g 농도의 AIBN을 중합개시제로 사용하여 라디칼 중합하였으며, 이때 중합온도는 60°C, 중합시간은 48시간으로 하였다.

Table 1. Conditions of alkylation

Item	Condition
Solvent	N, N-Dimethylformamide(DMF)
Concentration of Polymer	20 g / L
Concentration of CH ₃ I	3.55 g / g of Polymer
Temperature (°C)	40°C
Alkylation Time(h)	5 h, 10 h

다음에는 alkylation 공정으로서 중합된 고분자를 Table 1과 같은 조건으로 poly(4-vinylpyridine-co-styrene) 1 g 당 3.55 g (2.5×10^{-2} mol)의 iodomethane을 동시에 DMF로 용해 (20 g of polymer / L of DMF)시켜, 질소분위기, 40°C에서 5시간, 10시간의 두경우로 반응시킨 후 미반응 물을 분리시켰다(13).

분리 후 남아있는 고분자를 다시 DMF 용액으로 용해 (14 g of polymer / L of DMF)시켜 평판 샤프레(직경 9 cm)에 막두께에 따라 용액을 각각 5.7, 7.0, 9.0, 11.7cm²를 casting하여 40°C 오븐에서 3시간 동안 용매를 증발시켜 막을 샤프레에서 이탈시킨 후 이를 다시 상온에서 48시간 동안 건조하였다. 제조한 poly(1-methyl-4-vinylpyridinium iodide-co-styrene)의 구조는 다음과 같다.



poly(1-methyl-4-vinyl pyridinium iodide-co-styrene)

합성된 막의 특성측정

중합된 막의 구조 및 4-vinylpyridine과 4차 암모늄을 확인 및 평가하기 위하여 IR (Jas Co. IR-810), ¹H-NMR (Varian Instrumint Co. EM 360 / 390)을 사용하여 분석하였으며, 막두께는 thickness dial guage (Peacock Model G)를 이용하여 측정하였다. 합성된 막의 고정전달자 농도는 막의 단위 겉보기 체적 당의 pyridinium 양이온의 몰수로 계산하였으며, 함수율은 막의 단위질량 당의 함수량을 백분율로 나타내었다(5). 또한 합성된 막의 표면을 관찰하기 위하여 SEM 사진을 촬영한 후 이를 비교하였으며, 인장강도측정기를 이용하여 인장강도(Ts)를 측정하였다. 합성된 poly(4-vinylpyridine-co-styrene)의 평균 분자량 및 분자량 분포를 알아보기 위하여 표준물질로 polystyrene을 사용하여 G.P.C.(Waters 150C)로 측정하였다. 이때 컬럼물질은 micro sprygel을 사용하였다.

유기음이온의 능동전달

본 실험에서는 유기 음이온인 CH₃COO⁻, CH₂ClCOO⁻, CCl₃COO⁻의 능동전달 특성을 실험하기 위해 투과셀을 poly(methyl methacrylate)로 제작하였다(12). 셀의 한쪽 부피는 100cm³이며, 막의 유효면적은 4.2cm²이다. 셀은 충분히 교반시켜 위치에 따른 농도구배를 제거하였으며, 셀의 온도는 항온조를 이용하여 30°C로 유지시켰다.

먼저 Cl⁻와의 향류수송과 Na⁺와의 병류수송에 의한 CCl₃COO⁻의 능동전달에서 막두께 및 고정전달자의 농도가 이온의 플럭스에 미치는 영향을 알아보기 위해 한쪽 셀(Cell I)에는 0.2 mol/l의 CCl₃COOH와 다른쪽 셀(Cell II)에는 같은 농도의 CCl₃COONa 및 0.2 mol/l의 NaCl을 이용하여, 능동전달시 CCl₃COO⁻, Na⁺, Cl⁻의 플럭스를 비교하였다. 이때 Na⁺는 A.A. (Nippon Jarell Ash, A.A-845), Cl⁻는 Argentometric method로 분석하였다.

다음에 분실험으로서 해리도가 서로 다른 세가지 유기산으로 CH₃COOH (pKa=4.756), CH₂ClCOOH (pKa=2.867), CCl₃COOH (pKa=0.52)과 이의 나트륨염을 선정하여 Cl⁻와의 향류 수송에 의한 유기산 음이온의 능동전달을 고찰하였다. 이때 셀 I에는 0.1 mol/l의 각각의 유기산과 셀II에는 같은 농도의 유기산 나트륨염 및 구동력이 되는 NaCl의 농도를 0.05, 0.1, 0.2, 0.3 mol/l로 변화시켜 가며 시간에 따른 유기산 음이온, Cl⁻, Na⁺의 이동을 측정하였다. 이때 유기산 음이온은 Porapak Q 컬럼을 이용하여 G.C. (Shimadzu G. C. 7A), FID로 분석하였다. 이때 분석전에 유기산 이온의 해리를 방지하기 위하여 각 시료를 HCl로 처리하였다.

결과 및 고찰

막의 특성

합성한 기본 고분자의 특성을 알기 위하여 GPC를 이용하여 측정된 분자량은 pyridin의 물분율이 0.2인 경우, 수평균분자량은 1.08×10⁵, 중량평균 분자량은 5.94×10⁵, pyridin의 물분율이 0.4인 경우, 수평균분자량은 2.65×10⁵, 중량평균분자량은 9.30×10⁵으로 나타났다. 이때 분자량 (M_w, M_n)은 고정전달자의 양이 증가할수록 증가하는 경향을 나타내었다. 두 가지 고분자의 경우 분자량 분포(M_w/M_n)는 3.52-5.52의 비교적 좁은

범위의 균일한 분포를 나타내었다. 합성된 고분자중 4-vinylpyridine 및 alkylation 후 생성된 4차 암모늄(pyridinium cation)을 확인하기 위하여 IR, H¹-NMR을 통해 분석한 결과를 Fig. 1 및 Table 2에 나타내었다. Fig. 1에서 IR피크의 경우는 poly(4-vinylpyridine-co-styrene)

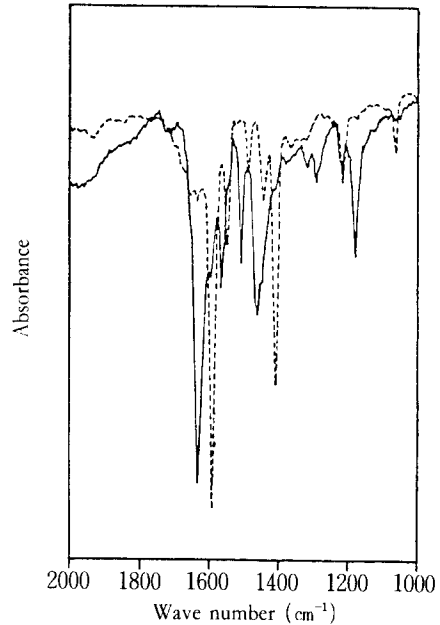


Fig. 1. Infra-Red spectra of poly(4-vinylpyridine-co-styrene) and poly(1-methyl-4-vinylpyridinium iodide-co-styrene).
 — poly(4-vinylpyridine-co-styrene); Membrane I
 ... poly(1-methyl-4-vinylpyridinium iodide-co-styrene) Membrane III

Table 2. Physical properties of membrane

Membrane No.	Mole Fraction of 4-Vpy	Time of Alkylation (h)	% of Alkylation	Concentration of Fixed Carrier [mol / cm ³]	% of Water Content
I	0.2	0	0%		3.5%
II	0.2	5	81%	1.17×10 ⁻³	4.8%
III	0.2	10	88%	1.27×10 ⁻³	8.3%
IV	0.4	0	0%		4.2%
V	0.4	5	79%	2.21×10 ⁻³	9.3%
VI	0.4	10	86%	2.41×10 ⁻³	10.4%

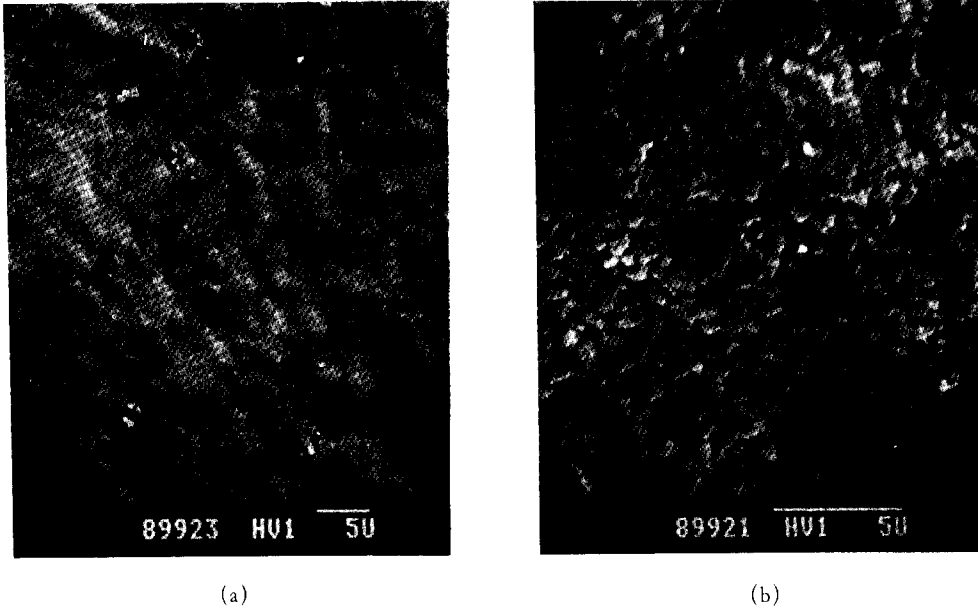


Fig. 2. SEM photograph of the surface region of membrane.

(a) poly(4-vinylpyridine-co-styrene); Membrane I

(b) poly(1-methyl-4-vinylpyridinium iodide-co-styrene) Membrane III

과는 달리 poly(1-methyl-4-vinylpyridinium iodide-co-styrene) 은 1640 cm^{-1} 근방에서 4차 암모늄염의 예리한 피크를 확인할 수 있었다. $\text{H}^1\text{-NMR}$ 의 경우(기준 물질: TMS, 용매: CDCl_3) pyridine은 7.0–9.2 ppm 에서 확인할 수 있었으며 이의 정량적인 계산을 통해 단량체의 배합비와 합성된 고분자중 존재비가 거의 일치함을 확인할 수 있었다. 한편 alkylation을 한 막의 경우 약 4.3 ppm 에서 methyl기를 확인할 수 있었으며 이를 통해 alkylation의 정도와 고정전달자의 농도를 계산하여 Table 2에 나타내었다. DMF (14 g/L)에 용해한 고분자로 부터 성형한 막두께는 5.7, 7.0, 9.0, 11.7 cm^3 를 casting 하였을 경우 각각 17, 21, 27, $35\mu\text{m}$ 이었다. Fig. 2에는 막 I, III (막분류 기호는 Table 2 참조)를 각각 배율 2000, 5000에서 촬영한 SEM사진 결과를 수록하였다. 두 막 모두 균일한 표면을 확인할 수 있었으며, alkylation을 한 경우의 막이 더 뚜렷한 pore를 형성함을 알 수 있었다. 제조된 막의 함수율을 구한 결과를 Table 2와 Fig. 3에 나타내었다. 4차 암모늄염이 증가할수록 더 큰 함수율을 나타내었으며 이는 친수성기의 증가로 함수가 증가한 것으로 생각된다. 또한 측정된 인장강도는 막 III의 경우(두께 $20\mu\text{m}$) $1.476 \times 10^{-2}\text{ kgf/mm}^2$ 로 나타났다.

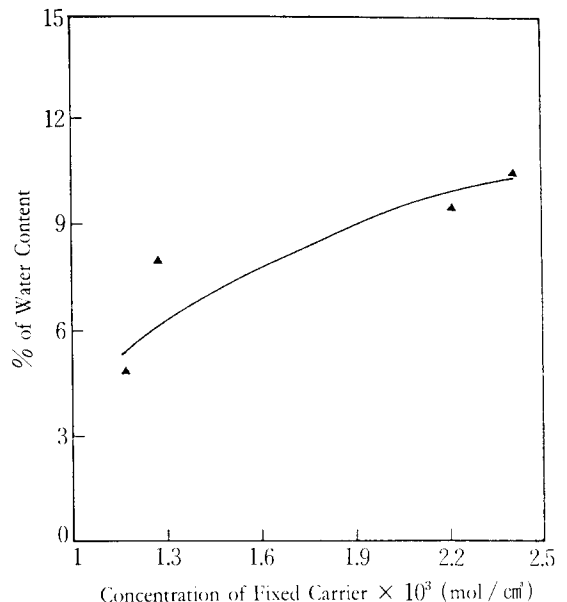


Fig. 3. Effect of fixed carrier concentration on water content.

막 두께 및 고정전달자 농도의 영향

17, 21, 27, 35 μ m 두께로 제조한 막 III를 통한 CCl_3COO^- , Na^+ , Cl^- 의 초기플럭스를 Fig. 4에 나타내었다. 초기플럭스는 시간에 따른 농도변화를 $Y=at^2+bt$ 의 2차 함수로 비선형 curve fitting한 후 $dy/dt/t_0=b$ 로 부터 구하였다. 이때 CCl_3COO^- 는 NaCl 쪽 (Cell II)으로 농축되었고, Na^+ 및 Cl^- 는 이와 반대 방향으로 투과되었으며, 막 두께에 따라 모든 이온의 플럭스가 거의 비례하여 감소함을 알 수 있었다. 또한 각 이온의 플럭스비는 막 두께에 관계없이 거의 일정함을 알 수 있었다. Fig. 5에는 고정전달자인 4차 암모늄염의 농도에 따른 이온의 이동을 나타내었다. Cl^- , CCl_3COO^- 는 고정전달자의 농도가 증가할 수록 향류수송되는 양이 증가함을 알 수 있었으며, Na^+ 이온의 플럭스는 감소함을 알 수 있었다. 이는 4차 암모늄염의 농도가 증가될 수록 막상의 염기성 부분이 증가하여 양이온을 배제하는 경향이 증가한 결과로 생각된다.

유기 음이온의 능동전달

막 III를 이용하여 Cl^- 와의 향류수송에 의한 CH_3COO^- , $\text{CH}_2\text{ClCOO}^-$, CCl_3COO^- 의 능동전달을 구동력이 되는

Cl^- 의 농도에 대한 초기플럭스의 변화로서 Fig. 6에 나타내었다. 초기 플럭스는 Cl^- 의 농도 증가시 그 증가폭이 줄어드는 전형적인 포화 속도론적 경향을 나타내었다. 유사한 막과의 비교로서 M. Yoshikawa등이 전달자인 pyridinium 양이온의 물분율이 0.18인 poly(1-butyl-4-vinylpyridinium iodide-co-acrylonitrile)막을 통하여 Cl^- 의 농도가 0.2 mol/l일때 구한 CH_3COO^- 의 초기플럭스는 0.9×10^{-4} mol/cm²h를 나타내었으며 이는 본 막과 비교할 때 약간 큰 수치를 나타내었다(13).

한편 Sikdar, S., K. 등은 플럭스 식을 다음과 같이 표시한 바 있다(14). 플럭스 식을 구동력인 농도와 저항으로 나타내면

$$V_0 = \frac{\Delta C}{L/P} \tag{1}$$

여기서 V_0 는 초기플럭스, ΔC 는 구동력이 되는 이온의 농도차, P 는 기질의 투과도(permeability), L 은 막의 저항이다. K_1 을 농도구배가 없을때 팽윤된 막의 저항이라고 하고, 기질과 접촉시 막의 저항은 농도에 선형적으로 증가한다고 가정하면 (1)식은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$V_0 = \frac{\Delta C}{K_1 + K_2 \Delta C} = \frac{(1/K_2)\Delta C}{(K_1/K_2) + \Delta C} \tag{2}$$

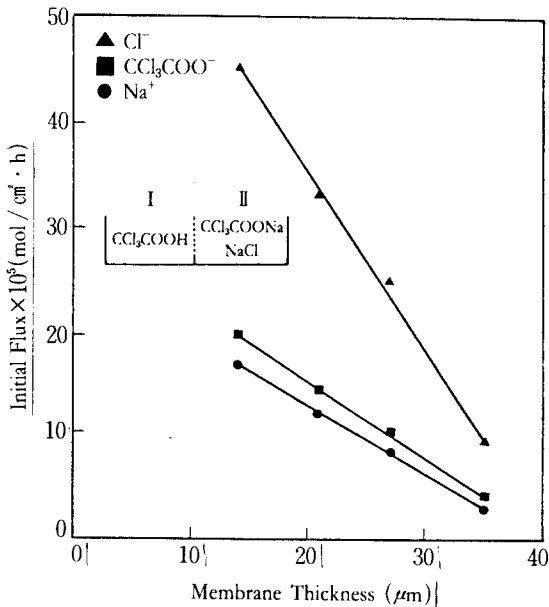


Fig. 4. Effect of membrane thickness on ion flux in membrane III.
 $([\text{CH}_3\text{COOH}]_{I,0} = [\text{CH}_3\text{COONa}]_{II,0} = 0.2\text{M},$
 $[\text{NaCl}]_{II,0} = 0.2\text{M})$

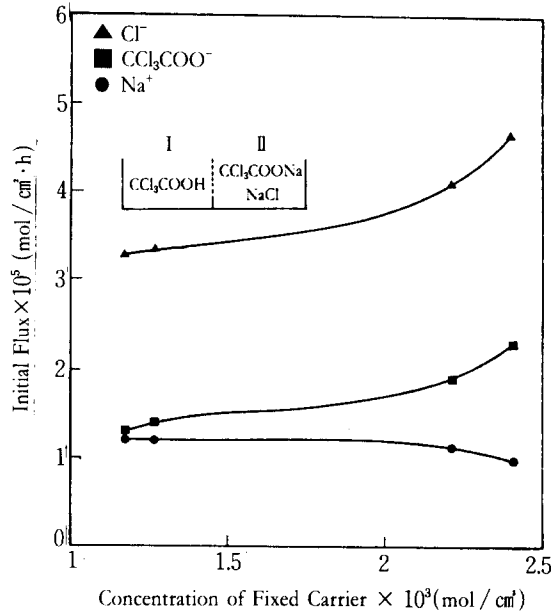


Fig. 5. Effect of fixed carrier concentration on ion flux.
 $([\text{CH}_3\text{COOH}]_{I,0} = [\text{CH}_3\text{COONa}]_{II,0} = 0.2\text{M},$
 $[\text{NaCl}]_{II,0} = 0.2\text{M})$

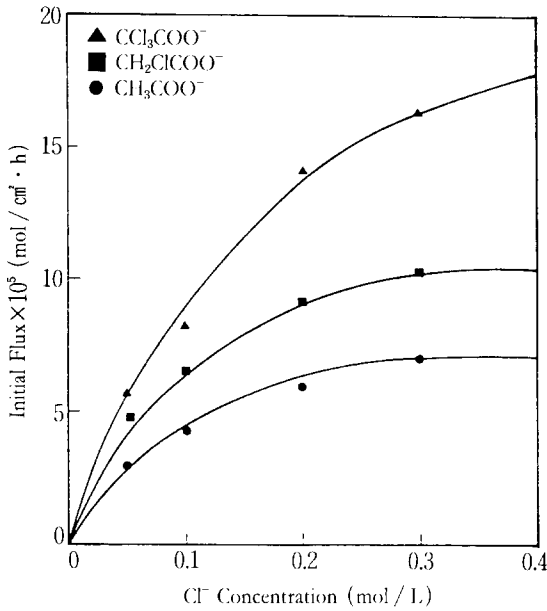


Fig. 6. Effect of Cl⁻ concentration on organic anion flux through membrane III.

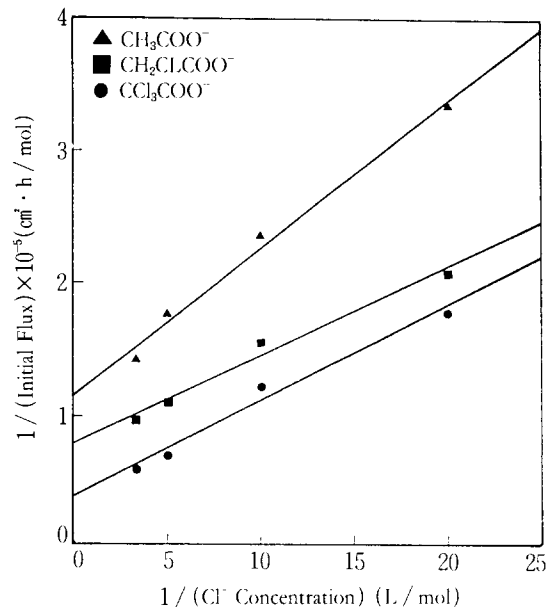


Fig. 7. Reciprocal plot of anion initial flux vs. Cl⁻ concentration.

여기서 농도가 낮을 경우 즉, $K_1/K_2 \Delta C$ 일 때 플럭스는 농도에 비례할 것이며, 농도가 높을 경우 즉, $K_1/K_2 \Delta C$ 일 때 플럭스는 농도에 대하여 일정해질 것이다. 이는 다음과 같이 다시 쓸 수 있다.

$$V_0 = \frac{V_{max}[C_0]}{K_m + [C_0]} \quad (3)$$

여기서 V_0 는 초기플럭스, C_0 는 구동력이 되는 이온의 초기농도, K_m 은 포화상수(saturation constant), V_{max} 는 pH와 막의 형태에 따라 주어지는 최대 플럭스(maximum flux)이다.

식(3)의 V_{max} 와 K_m 을 구하기 위하여 초기플럭스 대 NaCl의 농도를 역수 plot하여 Fig. 7에 나타내었다. 이로부터 구한 속도식 매개변수를 Table 3에 나타내었다. 이때 CCl_3COO^- 가 가장 큰 V_{max} 를 나타내었으며, 이는 큰 해리상수로 인해 이온상으로 존재하는 부분이 크다는 사실과 일치하고 있다.

Table 3. Parameters of flux equation

	Saturation Constant, K_m (mol / L)	Maximum Flux, V_{max} (mol / cm ² h)
CH ₃ COO ⁻	9.63×10^{-2}	8.67×10^{-5}
CH ₂ ClCOO ⁻	8.64×10^{-2}	1.28×10^{-4}
CCl ₃ COO ⁻	1.81×10^{-1}	2.51×10^{-4}

요 약

본 연구에서는 pyridinium 양이온을 고정전달자로 하는 막으로서 poly(1-methyl-4-vinylpyridinium iodide-co-styrene) 고분자막을 합성하고, 여러 변수에 따른 투과 특성을 고찰하였다.

합성된 고분자막은 고정전달자인 4차 암모늄의 농도가 증가할수록 함수율이 증가하는 경향을 나타내었다. 한편, Cl⁻와의 향류 수송에 의한 유기 음이온의 투과 실험을 통하여, 막 두께가 증가할수록 Cl⁻, 유기음이온, Na⁺의 플럭스는 감소하였으며, 고정전달자인 4차 암모늄염의 농도가 증가할수록 Cl⁻, 유기음이온의 플럭스는 증가하는 반면에 Na⁺의 플럭스는 감소하는 결과를 얻었다.

본 실험에서 유기음이온인 CCl₃COO⁻의 플럭스식은 다음과 같은 포화속도식으로 표시할 수 있었다.

$$V_0 = \frac{(2.51 \times 10^{-4}) \cdot [NaCl]}{1.81 \times 10^{-1} + [NaCl]} \quad \text{mol / cm}^2 \text{ h}$$

사용기호

- ΔC : Concentration difference (mol / L)
- $[C_0]$: Initial concentration (mol / cm³)
- L: Resistance of membrane
- K_1 : Resistance of membrane without concentration gradient

K_2 : Resistance of membrane with concentration gradient
 K_m : Saturation constant (mol/L)
 M_w : Weight average molecular weight
 M_n : Number average molecular weight
 M_w/M_n : Molecular weight distribution
 P : Permeability of substrate
 V_{max} : Maximum flux (mol/cm²·h)
 V_0 : Initial flux (mol/cm²·h)

감 사

이 논문은 1990년도 교육부지원 학술진흥재단의 자유
 공모과제 학술연구조성비에 의하여 연구되었음

참고문헌

1. 緒方直哉, 吉川正和 (1982), 有機合成化學, **40**(10), 939.
2. T. Shimidzu(1983), *Kobunshi*, **32**, 78.
3. M. Yoshikawa, Y. Yatsuzuka, K. Sanui and N. Ogata (1984), *Membrane*, **9**(3), 169.
4. T. Teorell(1953), *Prog. Biophys. Biophys. Chem.*, **3**, 305.
5. 八幡屋正(1982), イオン交換膜, 共立出版株式會社.
6. M. Yoshikawa, H. Ogata, K. Sanui, and N. Ogata (1983), *Polymer J.*, **15**(8), 609.
7. Y. Imashiro, H. Yokoi, M. Yoshikawa, K. Sanui and N. Ogata (1983), *Nippon Kagaku Kaishi*, **6**, 875.
8. M. Yoshikawa, Y. Imashiro, K. Sanui, and N. Ogata (1984), *Jl. Membrane Sci.*, **20**, 189.
9. K. Koyama, M. Nishimura, Y. Hirota and Y. Kunijima (1981), *Nippon Kagaku Kaishi*, **2**, 281.
10. M. Yoshikawa, Y. Yatsuzuka, K. Sanui and N. Ogata (1986), *Macromolecules*, **19**, 995.
11. K. J. Lee (1991), M. E. Thesis, Dept. of Chem. Eng., Yonsei Univ.
12. 박형관, 한정우, 선용호, 조영일(1989), 산업기술연구소 논문집, **21**(2), 7.
13. M. Yoshikawa, Y. Imashiro, Y. Yatsuzuka, k. Sanui and N. Ogata (2985), *Jl. Membrane Sci.*, **23**, 34 7.
14. Sikdar, S. K. (1985), *Jl. Membrane Sci.*, **24**, 59.

(Received; July 26, 1991, Accepted; August 10, 1991)