

피리딘 고정전달자를 함유한 합성 고분자막을 통한 음이온의 능동전달

이 용 현 · 한 정 우 · 박 돈 희 · 조 영 일

연세대학교 공과대학 화학공학과

*전남대학교 공과대학 화학공학과

Active Transport of Anions through Synthesized Polymer Membrane with Pyridine as Fixed Carrier

Yong-Hyun 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

The poly (4-vinylpyridine-co-styrene) membrane containing pyridine as fixed carrier was synthesized and characterized. And the active transport mechanism of Cl^- and CCl_3COO^- with changing concentration of H^+ and OH^- was investigated. CCl_3COO^- was transported not only by a symport mechanism with H^+ transfer but also by an antiport mechanism with OH^- transfer, while Cl^- was transported only by a symport mechanism with H^+ transfer.

Observing the initial flux of anions, salt formation constant between ions and membrane (K), and diffusion coefficient in membrane (D) were calculated as follows: for Cl^- , $K=4.60 \times 10^2 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^3$, $D=1.57 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 / \text{h}$ and for CCl_3COO^- , $K=1.10 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^3$, $D=1.14 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{h}$.

서 론

생체막은 합성막에 비하여 생명현상의 유지를 위하여 뛰어난 정밀성을 나타내고, 기질의 분리수송에 있어서 선택성이 높으며, 막내의 농도구배에 역행하여 저농도에서 고농도로 물질이동이 일어나므로 물질을 농축할 수 있는 능동전달(active transport)의 기능을 갖고 있으므로 최근에 많은 관심의 대상이 되고 있다(1,2,3).

그러므로 이와 같은 기능을 합성고분자막에 부여하고 이를 향상시키는 것은 막 응용에 새로운 전개를 가져오는 중요한 연구과제가 되고 있으며, 이러한 기능을 부여하는 한가지 방법은 기질과 선택적인 상호작용을 하는 수송매체인 전달자(carrier)를 도입한 인공막을 개발하는 것으로 생각되고 있다(1).

이와 같은 전달현상에 관한 연구사례를 살펴보면 주로 액막을 통한 이온의 능동적, 선택적 전달에 관한 것으로서, 이의 예로서, Adogen 469 및 Aliquat 336에 의한 음이온형태로의 아미노산 전달(4), D_2EHPA 에 의한 우라늄(VI)이온의 전달(5), Lix 34에 의한 Zinc의 이동(6)과 같은 이온의 능동전달 등을 들 수 있다. 그러나 이들 액막에서는 막의 안정성이라는 문제가 공업화에서 기술상 큰 난점으로 지적되어 고정전달자를 갖는 합성막이 요구되고 있으나 아직 적절한 막이 개발되지 않고 있다.

한편, 생체막이나 액막에서의 능동전달은 이동 가능한 전달자가 능동전달되는 물질과 복합체를 형성하여 선택적인 전달을 하는 경우로 설명할 수 있다. 그러나 고분자 막에서는 전달자의 비유동성 때문에 능동전달을 생각

하기 힘들었으므로, 액막에서 사용되는 이온교환체 형태의 전달자 대신에 N-hydroxyalkyl amide와 같이 수용액상에서의 pH에 따라 호변이성(tautomerism)의 활성기를 갖는 이온교환수지막을 이용하여 능동전달과 선택성을 연구하여 왔다(7).

합성막의 고정전달자를 통한 음이온의 능동전달은 다음의 두가지 기구에 의해 일어난다(8). 즉, H⁺ 또는 다른 양이온종과 동시에 일어나는 병류수송기구(symport mechanism)와, OH⁻, 다른 음이온종, 전자와의 향류수송기구(antiport mechanism)를 들 수 있다.

예로서 M. Yoshikawa등에 의해 poly(1-propenoyl-9-acridinylamine-co-acrylonitrile) 을 통한 할로겐 이온의 투과는 향류수송 기구에 의하며(8), poly (4-vinylpyridine co-acrylonitrile)을 통한 할로겐 이온의 투과는 향류수송과 병류수송에 의하여 이루어짐이 보고된 바 있다(7).

위의 결과로 볼 때 pyridine이나 acridine과 같은 염기성 전달자는 할로겐 이온의 선택적 분리 및 능동전달 현상을 보이고 있으며, 질소원자를 갖는 다른 heterocycle도 같은 이동 능력을 나타낼 것으로 여겨진다(9,10,11,12).

본 연구에서는 기능성 고분자막의 개발을 목표로 음이온에 대하여 선택성 및 능동전달 능력이 있는 것으로 알려진 4-vinylpyridine을 고정전달자(fixed carrier)로한 고분자 분리막인 poly (4-vinylpyridine-co-styrene)을 합성한 후 특성화하고, 이를 통한 Cl⁻와 CCl₃COO⁻의 능동전달 실험을 통해 투과기구를 규명하고 이를 포화속도론에 근거한 속도식으로 표현하고자 하였다.

재료 및 방법

막합성 및 특성화

본 연구에서는 pyridine에 의한 음이온의 능동전달을 고찰하기 위하여 poly(4-vinylpyridine-co-styrene)막을 제조하였다. 시약으로서 4-vinylpyridine(Aldrich Chemical Co.)은 일급시약을 진공증류(65°C / 15 mmHg)하여 정제하였고, styrene(Junsei Chemical Co.)은 일급시약을 0.1 N NaOH 수용액으로 3회 세척한 후 진공증류하였으며, α, α'-azobisisobutyronitrile (AIBN) (Junsei Chemical Co.)은 특급시약을 메탄올로 3회 세척정하여 사용하였다.

Poly(4-vinylpyridine-co-styrene)은 4-vinylpyridine의 몰분율을 0.1, 0.2, 0.3, 0.4로 변화시켜서 Table 1과 같은 조건으로 질소로 밀봉한 중합관내에서 전체 단량체 1 몰당 0.78 g 농도의 AIBN을 중합개시제로 사용하여 라디칼 중합하였으며, 이때 중합 온도는 60°C, 중합시간

Table 1. Conditions of copolymerization

Item	Condition
Mole fractions of 4-vinylpyridine	0.1, 0.2, 0.3, 0.4
Temperature (°C)	60°C
Time (h)	48 h
Concentration of AIBN	0.78 g / mole of total monomer

은 48시간으로 하였다.

다음은 막 제조 공정으로서 중합된 고분자를 DMF에 14 g / L 농도로 용해시켜, 이 용액 7cm³를 직경 9cm의 평판 사레에 casting한 후 상온에서 24시간동안 용매를 증발시켜 막을 제조하였다. 제조된 막은 사용전까지는 탈이온수중에서 보관하였으며, 투과실험에서는 0.5 mol / L 농도의 NaCl 수용액으로 48시간 동안 팽윤시킨 후 사용하였다.

중합된 poly(4-vinylpyridine-co-styrene)의 평균 분자량 및 분자량 분포를 알아보기 위하여 표준물질로는 polystyrene 을, 컬럼물질로는 micro syragel을 사용하여 G.P.C. (Waters 150C)로 분석하였다.

한편, 중합된 막의 구조 및 4-vinylpyridine 양을 평가하기 위하여 FT-IR(Bomeme, German), H¹ NMR (Joel FX-200, 199.5 Mz)로 분석하였으며, 막두께는 thickness dial gauge (Peacock Model G)를 이용하여 측정하였다. 합성된 막의 고정전달자농도는 막의 겉보기체적당의 pyridine의 몰수로 표시하였다.

능동전달 실험

할로겐 이온인 Cl⁻와 유기 음이온인 CCl₃COO⁻의 능동전달 특성을 실험하기 위하여 Fig. 1과 같은 실험장치를 poly (methyl metacrylate)로 제작하였다(13). 셀의 한쪽 부피는 100cm³이며 막의 유효면적은 4.2cm²이다. 셀의 바닥은 평평하게 제작하였으며 자력교반기를 이용하여 500 rpm으로 용액을 충분히 교반시켜 위치에 따른 농도차 오차를 제거하였다. 모든 전달특성실험에서 항온조를 이용하여 온도는 30°C로 유지시켰다.

먼저 막의 고정전달자 농도가 Cl⁻의 플릭스에 미치는 영향을 알아보기 위하여 양측 셀에 각각 같은 농도 (0.2 mol / L)의 HCl과 NaCl을 이용하여 H⁺ 이온의 병류수송에 의한 Cl⁻의 플릭스를 비교하였다.

다음에 제조된 막을 통한 Cl⁻의 능동전달 기구를 규명하기 위하여 H⁺ 이온에 의한 병류수송과 OH⁻ 이온에 의한 향류수송의 영향을 고찰하였다. 이때 앞의 실험을

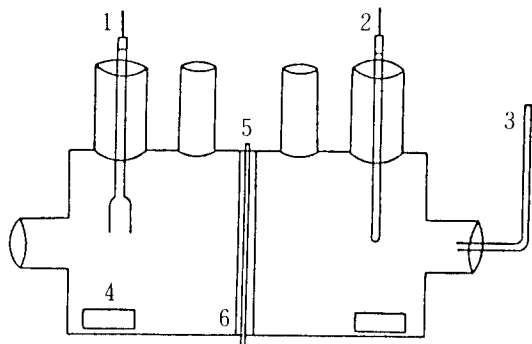


Fig. 1. Experimental apparatus for active transport of ion.

(1: pH Meter Cell, 2: Thermometer, 3: Capillary Tube; 4: Magnetic Bar, 5: Membrane, 6: Silicone Rubber.)

통하여 고정전달자 몰분율이 0.2 이상인 범위에서는 전달자농도가 플러스에 미치는 영향이 상대적으로 작았으므로, 전달자의 몰분율이 0.2인 막으로 실험을 수행하였다. 먼저 H^+ 이온에 의한 병류수송 실험의 경우, 양측 셀에 각각 HCl (Cell I)과 NaCl(Cell II)을 같은 농도 (0.05, 0.1, 0.2, 0.3 mol/L)로 유지하여 시간에 따른 Cl^- , H^+ , Na^+ 의 이동을 측정하였으며, 다음에 OH^- 에 의한 향류수송의 영향을 고찰하기 위하여 양측셀에 HCl(Cell I)과 NaCl (Cell II)을 0.1 mol/L로 고정하고 NaCl을 포함한 셀(Cell II)에 NaOH를 0.05, 0.1, 0.2 mol/L로 변화시켜 넣은 후, 각 이온의 이동을 측정하였다. 이때 H^+ 농도는 pH meter (Hitachi Horiba M-7E)를 사용하여 기록계로 연속적으로 기록하였으며 Na^+ 는 A.A.(Nippon Jarell Ash, A.A-845), Cl^- 는 improved colorimetric method로 분석하였다(14).

CCl_3COO^- 의 능동전달 실험도 Cl^- 의 경우와 동일하게 실시하였다. 이때 CCl_3COOH 는 Porapak Q 컬럼을 이용하여 G.C. (Shimadzu G.C. 7A), FID로 분석하였다. 이때 분석전에 CCl_3COOH 의 해리를 방지하기 위하여 각 시료를 HCl 로 처리하였다.

결과 및 고찰

막의 특성

GPC를 이용하여 측정된 poly(4-vinylpyridine-co-styrene)의 분자량과 점도(intrinsic viscosity)의 결과를 Table 2에 정리하였다. 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. 한편 고분자중 합성된 4-vinyl pyridine을 확인하기 위하여 FT-IR, 1H -NMR을 통해 분석한 결과 FT-IR 피크의 경우 $1600cm^{-1}$ 근방에서 pyridine을 확인할 수 있었으며, NMR의 경우 (기준 물질: TMS, 용매: $CDCl_3$) 7.0-9.2ppm에서 pyridine을 확인할 수 있었고, 이의 정량적인 계산을 통해 단량체의 배합비와 합성된 고분자중 단량체의 존재비가 거의 일치함을 확인할 수 있었다. 고분자로부터 형성한 막의 두께는 약 $21\mu m$ 정도였으며, Table 2에는 고정전달자 농도, $[C_0]$ 를 함께 나타내었다.

Cl⁻의 능동전달

고정전달자의 농도가 Cl^- 의 플러스에 미치는 영향을 Fig. 2에 나타내었다. 고정전달자의 몰분율이 0.1인 막은 styrene이 막의 주성분으로서 전달자에 의한 능동전달현상이 거의 나타나지 않았으며 0.2 이상에서는 플러스가 크게 증가되어 고정전달자에 의한 Cl^- 의 능동전달 현상이 확인되었다.

Fig. 3에는 본 전달시스템에서 일어날 수 있는 H^+

Table 2. Characteristics of membrane

Item\Mole Fraction	0.1	0.2	0.3	0.4
M_n (g/mol)	0.97×10^5	1.08×10^5	1.93×10^5	2.65×10^5
M_w (g/mol)	4.42×10^5	5.94×10^5	7.83×10^5	9.30×10^5
M_w/M_n	4.54	5.52	4.06	3.52
Intrinsic Viscosity (l./g)	0.51	0.59	0.71	0.93
$[C_0]$ (mol/cm ³)	0.73×10^{-3}	1.45×10^{-3}	2.19×10^{-3}	2.82×10^{-3}

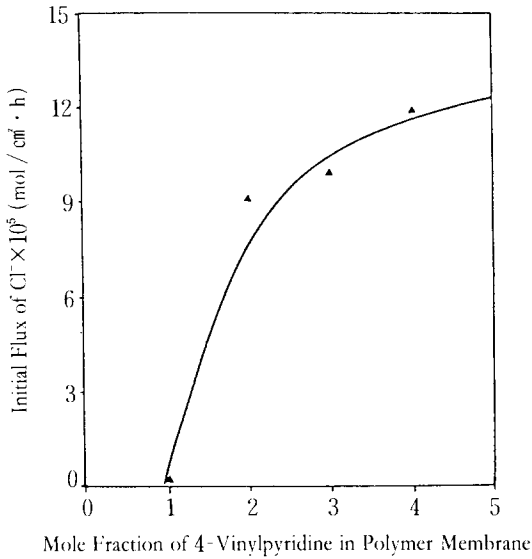


Fig. 2. Effect of fixed carrier concentration on Cl⁻ flux. ([HCl]₁₀=[NaCl]₁₀=0.2 M)

이온과 OH⁻ 이온에 의한 음이온(X⁻)의 능동전달기구를 나타내었으며, 다음에는 각각의 투과기구에 의한 플럭스의 변화를 정량적으로 나타내었다. Fig. 4에는 H⁺ 농도에 의한 향류수송 영향을 시간에 따른 NaCl을 포함한 셀(Cell II)의 Cl⁻ 농도변화로서 나타내었다. 여기서 H⁺ 농도가 증가함에 따라 더욱 더 큰 Cl⁻ 농도의 증가폭을 관찰할 수 있었다. 한편 Fig. 5의 결과로부터 OH⁻ 농도의 증가에 대하여 농도변화가 거의 없음을 알 수 있었다. Fig. 4, 5에서의 시간에 따른 농도변화를 Y=at²+bt의 2차 함수로 비선형 curve fitting 한 후 dy/dt|_{t=0}=b로부터 구한 초기플럭스를 Table 3에 나타내었다. 여기서 H⁺ 농도 증가시에 플럭스는 거의 선형적으로 증가한

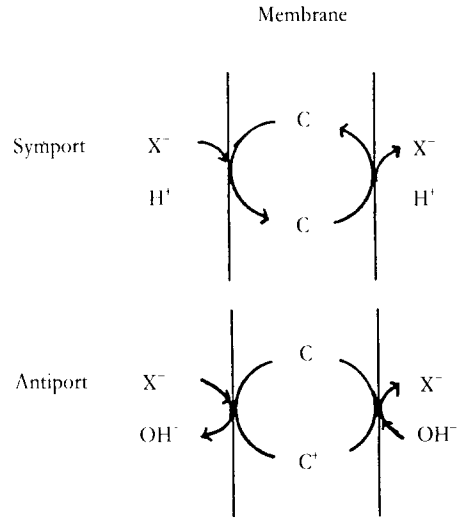


Fig. 3. Active transport mechanisms of anion. (C: fixed carrier, X⁻: anion)

반면에 OH⁻ 농도증가에 대하여 플럭스는 거의 일정하므로 본 실험에 사용한 막에서의 Cl⁻의 능동전달은 H⁺ 농도에 의한 병류수송이 추가 됨을 알 수 있었다.

한편 고정전달자가 있는 고분자막에서의 능동전달에서 병류수송 및 향류수송의 영향을 동시에 나타내기 위하여, M. Yoshikawa는 포화속도론(saturation kinetics)에 근거하여 다음과 같이 플럭스식을 표현하였다(8).

$$J = \frac{1}{L} \cdot \frac{K[C_0][HX]_I}{1+K[HX]_I} (D+k[NaOH]_{II}) \quad (1)$$

여기서, J는 초기플럭스, D는 이온의 막내 확산계수, K는 고정전달자와 이온간의 염형성계수, k는 겔보기 속도상수, L는 막두께, [C₀]는 막 내부 고정전달자 농

Table 3. Effect of [H⁺] and [OH⁻] on initial flux of Cl⁻

Initial Concentration of H ⁺ in the Cell I (mol/L)	Initial Concentration of OH ⁻ in the Cell II (mol/L)	Initial Fluxes of Cl ⁻ (mol/cm ² ·h)
0.05	0	1.26×10 ⁻⁵
0.1	0	4.77×10 ⁻⁵
0.2	0	9.04×10 ⁻⁵
0.3	0	13.3×10 ⁻⁵
0.1	0.05	4.51×10 ⁻⁵
0.1	0.1	4.98×10 ⁻⁵
0.1	0.2	5.68×10 ⁻⁵

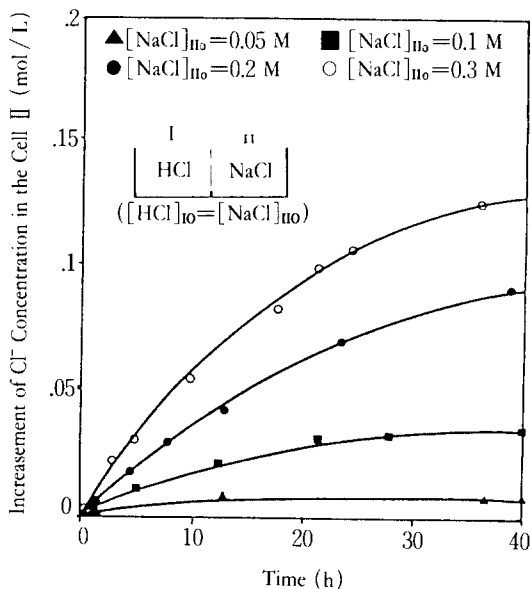


Fig. 4. Transport of Cl⁻ by symport mechanism. ([HCl]₀=[NaCl]₀=0.05, 0.1, 0.2, 0.3 M)

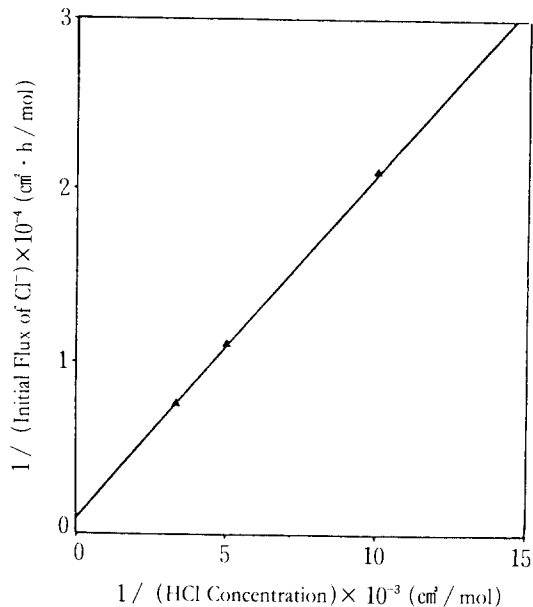


Fig. 6. Reciprocal plot of Cl⁻ initial flux vs. HCl concentration.

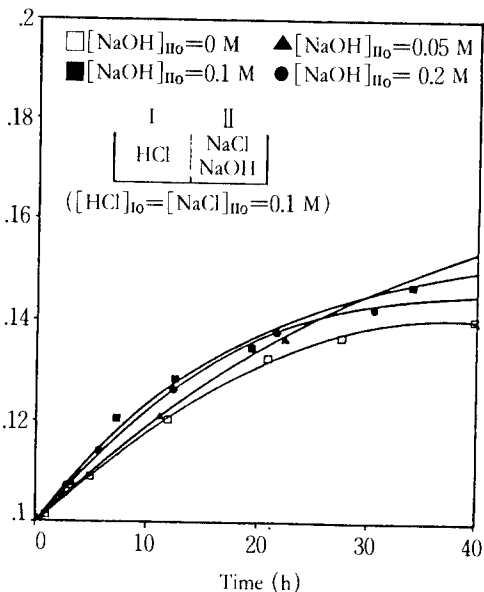


Fig. 5. Transport of Cl⁻ by antiport mechanism. ([HCl]₀=[NaCl]₀=0.1 M, [NaOH]₀=0, 0.05, 0.1, 0.2 M)

도, [HX]_I은 셀 I에서 산의 농도, [NaOH]_{II}는 셀 II에서 NaOH의 농도이다.

이때, 우변의 첫항은 H⁺에 의한 병류수송 기구에 의한 플럭스를, 둘째항은 OH⁻에 의한 향류수송 기구에 의한 플럭스를 나타낸다.

식(1)에서 D, K, k를 구하기 위하여 플럭스 대 HCl 농도를 역수 플롯한 것을 Fig. 6에 나타내었다. 이 그래프로부터 계산한 매개 변수의 값을 Table 5에 정리하였다.

CCl₃COO의 능동전달

Cl⁻와 동일한 실험을 통하여 구한, H⁺ 농도에 의한 CCl₃COO의 병류수송을 시간에 따른 CCl₃COONa를 포함한 셀(Cell II)의 농도 변화로서 Fig. 7에 나타내었다. H⁺ 농도가 증가할수록 Cl⁻ 농도의 변화 폭이 더욱 증가하였다. 한편 Fig. 8에는 OH⁻ 농도에 따른 향류수송을 나타내었으며, 이는 Cl⁻ 경우와는 달리 OH⁻ 농도의 증가에 따라 더욱 큰 농도변화를 나타내었다. Table 4에는 앞의 H⁺ 농도, OH⁻ 농도에 의한 변화로부터 구한 초기 플럭스를 나타내었다. 이 경우에는 같은 농도의 변화에 대해 OH⁻ 농도에 따른 플럭스가 H⁺ 농도에 따른 플럭스보다 약간 더 큰 것을 나타내고 있으며, 길과적으로

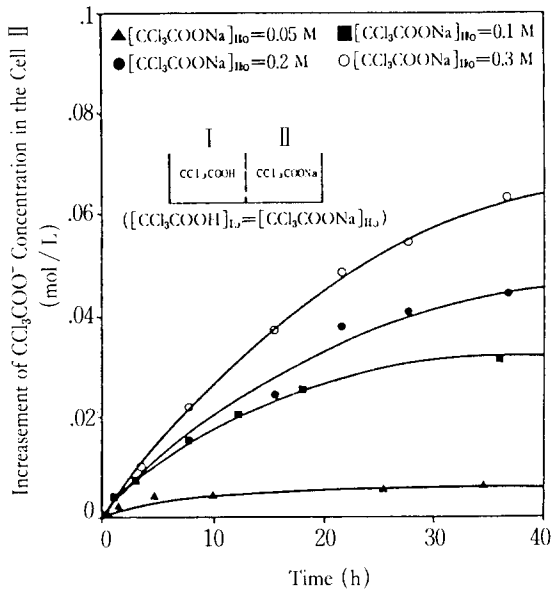


Fig. 7. Transport of CCl_3COO^- by symport mechanism. ($[\text{CCl}_3\text{COOH}]_{\text{I}0} = [\text{CCl}_3\text{COONa}]_{\text{II}0} = 0.05, 0.1, 0.2, 0.3 \text{ M}$)

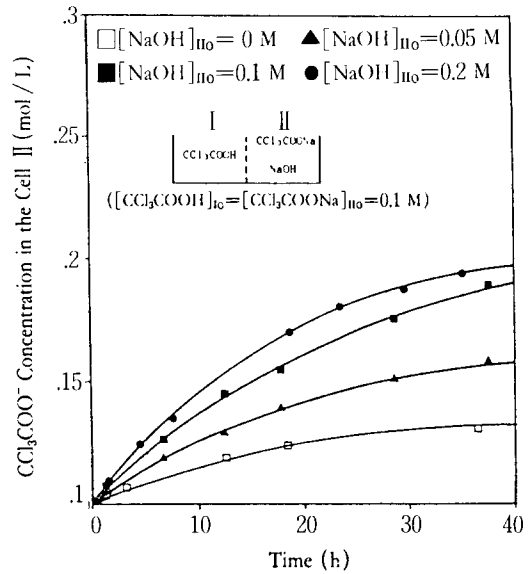


Fig. 8. Transport of CCl_3COO^- by antiport mechanism. ($[\text{CCl}_3\text{COOH}]_{\text{I}0} = [\text{CCl}_3\text{COONa}]_{\text{II}0} = 0.1 \text{ M}$, $[\text{NaOH}]_{\text{II}0} = 0, 0.05, 0.1, 0.2 \text{ M}$)

본 막을 통한 CCl_3COO^- 의 능동전달은 향류수송 및 병류수송이 둘 다 나타나는 현상을 보이고 있다.

D, K, k를 구하기 위하여 플럭스와 CCl_3COO^- 농도와

의 관계를 역수 플롯하여 Fig. 9에 나타내었으며, 계산된 플럭스식의 매개변수 값을 Table 5에 나타내었다. 이때 Cl^- 와 CCl_3COO^- 의 경우를 비교할 때 막과 이온 간의

Table 4. Effect of $[\text{H}^+]$ and $[\text{OH}^-]$ on initial flux of Cl_3COO^-

Initial Concentration of H^+ in the Cell I (mol/L)	Initial Concentration of OH^- in the Cell II (mol/L)	Initial Fluxes of Cl_3COO^- (mol/cm ² ·h)
0.05	0	0.42×10^{-5}
0.1	0	4.21×10^{-5}
0.2	0	4.88×10^{-5}
0.3	0	6.65×10^{-5}
0.1	0.05	5.64×10^{-5}
0.1	0.1	8.42×10^{-5}
0.1	0.2	11.2×10^{-5}

Table 5. Parameters of flux equation

Parameters	Cl^-	CCl_3COO^-
D (cm ² ·h ⁻¹)	1.57×10^{-3}	1.14×10^{-4}
K (mol ⁻¹ ·cm ²)	4.60×10^2	1.10×10^4
k (mol ⁻¹ ·cm ⁵ ·h ⁻¹)	2.88×10^{-2}	9.28×10^{-1}

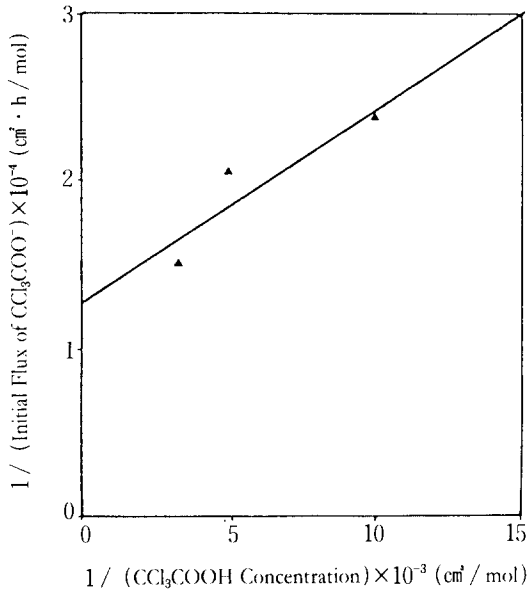


Fig. 9. Reciprocal plot of CCl_3COO^- initial flux vs. HCl concentration.

염형성 계수(K)는 CCl_3COO^- 가 더 큰 수치를 나타내나, 확산계수(D)는 Cl^- 가 더 큰 것을 알 수 있었다.

요 약

본 연구에서는 고정전달자를 갖는 poly(4 vinylpyridine-co-styrene) 고분자막을 합성하여 이를 특성화하고, Cl^- 및 CCl_3COO^- 의 H^+ 및 OH^- 농도차에 따른 능동전달 기구에 대하여 고찰하였다.

실험 범위 내에서 Cl^- 의 능동전달은 주로 H^+ 농도차를 구동력으로 한 병류수송(symport)이 추가 되었으며 반면에 CCl_3COO^- 의 능동전달은 OH^- 의 농도차에 의한 항류수송(antiport)의 영향이 큼을 알 수 있었다. H^+ 농도와 OH^- 농도에 의한 음이온의 초기플럭스를 관찰함으로써, 고정전달자와 이온간의 염형성계수, K와 이온의 막내 확산계수, D는 Cl^- 의 경우 각각 $4.60 \times 10^2 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ 및 $1.57 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{h}$, CCl_3COO^- 의 경우 각각 $1.10 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ 및 $1.14 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{h}$ 이었다.

사 용 기 호

[Co]: Carrier concentration in membrane

D: Diffusion coefficient in membrane

L: Membrane thickness

K: Salt formation constant between fixed carrier and ion

k: Apparent reaction constant

M_w : Weight average molecular weight

M_n : Number average molecular weight

[X]: Concentration of X

[X]_{Io}: Initial concentration of X in cell I

[X]_{IIo}: Initial concentration of X in cell II

감 사

본 연구는 (주)호남정유 지원 학술연구비에 의하여 수행되었습니다. 연구비 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. T. Shimidzu (1983), *Kobunshi*, **32**, 78.
2. T. Shimidzu, M. Yoshikawa, H. Ciba and A. Murakami (1977), *Makromol. Chem.*, **178**, 1923.
3. G. Brown, D. Thomas, and E. Selogny (1972), *J. Membrane Biology*, **8**, 313.
4. H. Itoh, M. P. Thien, T. A. Hatton and D. I. C. Wang (1990), *Biotechnology and Bioengineering*, **35**, 853.
5. B. Jan and L. V. Paul (1982), *I. E. C. F.*, **21**, 417.
6. Y. C. Hoh and W. K. Wang (1982), *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **21**, 12.
7. M. Yoshikawa, Y. Yatsuzuka, K. Sanui and N. Ogata (1984), *Membrane*, **9(3)**, 169.
8. M. Yoshikawa, S. Shudo, K. Sanui, and N. Ogata (1986), *Jl. Membrane Sci.*, **26**.
9. N. Ogata, K. Sanui, H. Tanaka, H. Fujimura and Y. Kawachi (1981), *Kobunshi Ronbunshu*, **38(9)**, 583.
10. M. Yoshikawa, Y. Yatsuzuka, K. Sanui and N. Ogata (1986), *Macromolecules*, **19**, 995.
11. Y. Imashiro, H. Yokoi, M. Yoshikawa, K. Sanui and N. Ogata (1983), *Nippon Kagaku kaishi*, **6**, 875.
12. M. Yoshikawa, H. Ogata, K. Sanui, and N. Ogata (1983), *Polymer J.*, **15(8)**, 609.
13. 박형관, 한정우, 전용호, 조영일(1989), 산업기술연구소 논문집, **21(2)**, 7.
14. F. E. Clarke (1950), *Anal. Chem.*, **22(4)**, 553.

(Received; July 26, Revised; August 20

Accepted; September 9)