

## 고분자젤 내에서 분자체 이동현상 연구

박 영 규 · 성 기 천

대진대학교 화학공학과  
(2000년 11월 17일 접수 ; 2001년 1월 12일 채택)

### Study of Transport Phenomena of Large Ionic-Molecules Inside Polymeric Gel

Young G. Park · Ki-Chun Sung

Department of Chemical Engineering, Daejin University  
Sundanri Pochuneup 487-711, Korea  
(Received November 17, 2000 ; Accepted January 12, 2001)

**Abstract:** Theoretical model has been studied for the transport phenomena of molecules in the system where an electric potential is applied to the system in the axial direction. The effect of electrophoretic convection in the polymeric media is significantly contributed to separate large ionic-molecules because the conformation of large ionic-molecule quickly orients in the field direction. The dependence of the transport in the polymeric media upon field intensity and molecular size aids in understanding the transport of large ionic-molecule in the system, since the convective velocity of large ionic-molecule is accelerated inside a porous material. The transport distance of individual large ionic-molecule can be predicted using the reptation theories.

**Keywords :** large ionic molecule, molecular conformation, polymeric media

### 1. 서 론

최근에 막을 이용한 거대이온성 분자들을 분리하거나 고분자입자를 이용한 폐수 및 정수처리가 구미 선진국에서는 상당한 연구와 상업화가 진행되고 있다. 국내에서도 환경오염 예방차원에서 고분자 분리막이나 고분자입자를 적용하는 기술은 고비용 및 기술부족 등으로 상업화를 위한 연구가 미진하다. 그러나 소재기술의 발전과 OECD가입 등으로 새로운 시장개척의 필요성이 대두됨에 따라 최근 이 분야의 고분자합성 기술이 점차 활성화되고 있고 지금 활용하고 있는 대표적인 국내 활용

기술이 이온교환수지이다.

이온성 물질의 막분리의 경우는 심한 막오염 등으로 막수명이 단축되거나 장치운전상 제한이 많아 특히 분자량이 큰 이온성물질을 분리하기는 더욱 더 어렵다. 근본적인 이유는 이온성 물질의 흡착과 거대이온성 물질의 크기가 세공에 비해 너무 크기 때문에 기존의 여과방식에 의한 투과분리는 거의 실현 가능성이 없다. 이러한 문제점을 해소하기 위해 전기장을 이용한 새로운 장치개발이 시작되었다. 그러나 근본적인 문제점의 해결은 새로운 고분자 미디어의 개발과 이를 이용한 장치개발 (예: perfusion technique)이 중요한데 국내연

구는 이 분야의 기술개발이 미진한 상태이다.

본 논문은 전기장을 기존의 여과시스템에서 거대이온성 분자체를 분리하기 위한 초기 작업으로서 거대이온성 분자의 거동현상을 이론적으로 연구하는 것이다. 국외연구사례를 예로들면, '90년대들어 Lawrence Berkeley National Laboratory의 Charles R. Cantor를 중심으로 고분자소재를 이용한 분리기술을 위한 Symposium이 매년 실시되고 있다. 전기를 이용한 이론적인 연구의 예는 Deutch[1]의 Monte Carlo 전산모사를 통해 전기힘이 크면 고분자가가지가 자주 움츠려들고 반대로 전기힘이 약하면 고분자가가지가 자주 가지들끼리 겹치는 현상이 일어나는 현상을 규명하였으며 Duke[2], Zimm[3]들은 field inversion을 적용하게 되면 고분자가가지가 서로 엉켜지는 현상이 나타나서 이동이 느려지는 현상을 규명하였다.

실험적인 방법으로 Holzwarth[4]는 전기힘 변환에 따라 이온성 고분자물질이 일시적으로 빠르게 뺀 현상 (Overshoot라고 함)을 관찰하였으며, 사용된 실험기기는 Ar laser beam 하에 Fluorescence Microscope를 이용하여 고분자여과내에서 이온성 고분자물질의 움직임을 각도를 달리하여 정밀측정하였다. Norden[5]은 Fluorescence Polarizer을 이용하여 이온성 고분자물질을 field inversion하에서 이동현상을 규명하였고, Smith[6]는 Fluorescence Cell Holder를 이용하여 이온성 물질의 움직임을 연구하였다. 이외에도 Fluorescence-Detected Linear Dichroism 등이 이온성 고분자물질의 거동을 밝혀내기 위한 실험을 수행하였다.

그러므로 본 연구논문에서는 고분자 여과재내에서 전기장을 가하였을 경우 거대 이온성 분자체의 거동현상을 연구하고 이를 이용하여 막이나 고분자재내에서 거대 이온성 고분자체를 분리하기 위한 연구를 이론적 모델인 물질전달식과 reptation 이론을 적용하였으며 전사모델의 풀이는 수치해석을 이용하여 결과를 도출하였다.

## 2. 거대이온성 분자체거동 현상의 이론적 고찰

본 연구에서의 이온성분자물질 거동은 Ogston영역, reptation영역, entropic영역의 세 개의 서로 다른 분리영역으로 나뉜다. Ogston영역은 이온분자성물질형상이 세공내 이동시 분자구조에 별 변화없이 이동이 가능한 영역을 의미하며  $\mu$  (mobility)  $\sim L_0$  ( $L_0$ 는 분자체의 길이)의 관계를 갖는다. 예를들면 이온물질의 분자량이 100보다 작은 크기일 경우 이온성 분자물질크기에 무관하게 고분자세공내를 이동한다. Reptation영역은 이온성 분자물질이 커지게 되면 분자의 가지는 세공내에 엉켜 관형(tube)형상을 하게 되고 정상적으로는 세공내 분리가 불가능하므로 전기힘이나 동적인 외부힘에 의해 세공내를 분자가 실처럼 풀리게 되는 영역을 의미한다. 이 경우 분자 이동은  $\mu$  (mobility)  $\sim L^{-1}$ 의 관계를 가진다. 예를들어 폴리아크릴아마이드의 경우 분자량이 100~500의 분자크기가 여기에 해당한다.

마지막으로 entropic regime은 더 이상 세공내로 유입되기가 어려운 상태가 되어 이온성물질은 세공내에 맞지않게 되고 분자가가지가 빠져나오기가 매우 힘든 상태가 된다. 이 경우에  $\mu$  (mobility)  $\sim L^{-\alpha}$ 의 관계를 가지며  $\alpha$ 는 2.4~3.0을 갖는다[3].

## 3. 수학적 이론모델

### 3.1 이온성분자물질 거동을 위한 수학적 모델

그림1은 고분자물질내 세공내를 N개의 고분자가가지가 움직이는 형상을 나타내고 있다. 고분자의 형상이 튜-브모양을 한다고 가정하였을 경우, 전기적인 힘을 가하였을 경우에 위치스칼라인  $r(i,t)$ 에서 고분자가가지가 세공내에서 동적인 변화의 수학적 모델은 유체흐름의 형태와 전기힘에 따라 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{\partial r(i,t)}{\partial t} = F^{(h)}_j + F^{(b)}_j + F^{(e)}_j + F^{(e)}_j ; j = 1, 2 \quad (1)$$

여기서  $F_j^{(h)}$ 는 동력학적인 힘,  $F_j^{(b)}$ 브라운 힘,  $F_j^{(s)}$ bead 사이의 분자상호간의 기계적인 힘,  $F_j^{(e)}$ 외부의 힘으로 나타내며 각 힘의 수학적인 표시는 다음과 같다.<sup>7)</sup>

$$\zeta \frac{\partial r(i, t)}{\partial t} = F_s(\Delta r_i) - F_s(\Delta r_{i-1}) + qE \cos \theta(i, t) + f(i, t) \quad (2)$$

여기서 bead사이의 분자상호간의 기계적인 힘은 탄력에 의한 스프링 힘을 나타내며 이는  $F_s(\Delta r_i) = F_s(|r(i+1, t) - r(i, t)|)$ 같이 표현된다.  $\theta(i, t)$ 는 튜브축과 전기장사이의 각도이며  $f(i, t)$ 는 분자상호간에 작용하는 브라운 힘  $\langle f(i, t)f(i, t') \rangle = 2\zeta k_B T \delta_{tt'} \delta(t-t')$ 을 나타낸다. 전기힘은 bead-spring과 전기방향사이의 각도에 의해 나타내고 브라운운동력은 Gaussian분포를 갖는다는 가정하에서 계산이 된다. 식(2)를 무차원의 항으로 나타내면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{r(i, [t + \Delta t]/\tau_B)}{a} = \frac{r(i, t/\tau_B)}{a} + \frac{\Delta t}{\tau_B} \left[ \frac{m}{2B} \left( \left| \frac{\Delta r_i}{ma} \right| \right) - \frac{m}{2B} \left( \left| \frac{\Delta r_{i-1}}{ma} \right| \right) + \chi \cos \theta(i) + ff_0 \right] \quad (3)$$

여기서  $\tau_B = \frac{\zeta a^2}{2k_B T}$ ,  $m = \frac{L}{a} = \frac{a}{b}$ ,  $\chi = \frac{qEa}{2k_B T}$  을 나타낸다.

이와같이 나타난 식(3)은 N개의 세공이 존재한다고 하였을 경우, N개의 bead에서 bead간에 Hook's spring에 의한 인장력이 존재하는 경우에 Runge-Kutta 수치해석을 적용하며 전산수치모사 결과를 도출하였다. 그리고 전산모델을 통해 얻어지는 결과는 전기장을 주었을 경우 계산되는 이온성분자체의 자체의 여과재내에서 전기대류속도이다.

평형상에서 분자체는 전기장이 가해지기 이전에는 움켜진 (random-walk) 형상을 가지

며 bead사이 엉킴으로 인해 전기장 방향으로 이동이 어렵다. 각 bead는 전하 (q)를 띄며 서로 연결되어 있고 bead와 bead사이의 스프링은 외부전기힘에 의한 스프링힘은 다음과 같이 표현된다[8].

$$F_s = \frac{k_B T}{b} B^{-1} \frac{\Delta r}{L} \quad (4)$$

여기서 "b"는 쿤길이(Kuhn length)로 일컬으며  $\Delta r$ 은 두 bead사이의 거리, L은 최대 bead간의 스프링 길이이다. 전기장이 없을 경우,  $\langle (\Delta r)^2 \rangle_0 = Lb$  ( $L \gg b$ )이다. 분자체의 크기는 bead의 수 N이나 bead간 스프링 수 N-1 그리고 스프링길이는  $Lb = \langle (\Delta r)^2 \rangle_0 = a^2$ 로 나타내며 "a"는 세공의 크기를 나타낸다.

식(10)에서 B는 랑제빈 (Langevin) 함수이며, 이는 아래와 같이 표현된다.

$$B(\chi) \equiv \langle \cos(\theta) \rangle = \coth \chi - \frac{1}{\chi}, \quad (5)$$

$$\chi = \frac{qEa}{2k_B T}$$

분자체에 전기장이 걸리게 되면 분자체는 "U"자형을 하게 되는 데 이는 현미경을 이용해서도 관찰이 되어나 워낙 단시간에 일어나기 때문에 비디오촬영에 의해서 순간적인 모습을 재영상함으로서 확인되었다. 이와같은 "U"자형을 우리는 "overshoot"로 표현하며 이는 스프링의 탄력성과 전기힘이 평형에 있을 때 bead가  $1 \leq i \leq \frac{1}{2}(N - N_0)$ 인 경우, 분자체 가지가 양쪽으로 동시에 끌리는 힘은  $i\epsilon$ 으로 나타난다. 이러한 현상이 일어날 때 길이  $\Delta r_i$ 에서 형성되는 평형관계식은 아래와 같다.

$$\frac{k_B T}{b} B^{-1} \left( \frac{a}{L} \right) + i\epsilon = \frac{k_B T}{b} B^{-1} \left( \frac{\Delta r_i}{L} \right) \quad (6)$$

Bead수가  $(N - N_0)/2$ 을 가지며 최대 뺨힘이

일어날 때 걸리는 overshooting 시간은 아래와 같다.

$$\begin{aligned}\tau_{OV} &= \sum_{i=1}^{(N-N_0)/2} \tau(i) \approx \int_0^{(N-N_0)/2} \tau(i) di = \\ &= \frac{N\kappa}{2\epsilon} \int_1^{(N-N_0)/2} \left[ \frac{\Delta r(i)}{i} \right] di \\ &= \tau_B \left( \frac{Nm}{2\epsilon} \right) \int_1^{(N-N_0)/2} \left[ \frac{B \left( \frac{(2i\epsilon+3)}{m} \right)}{i} \right] di\end{aligned}\quad (7)$$

$$\tau_{OV} \approx \tau_B \times \left[ \frac{Nm}{2\epsilon} \right] \ln \left[ \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{1}{m} \right) N \right] \quad (8)$$

고분자 여과재내에서 전기적 이동속도 (electrophoretic mobility)는 아래와 같이 나타난다[9].

$$\frac{\mu}{\mu_0} = \frac{\langle h_x^2 \rangle}{(Na)^2} \quad \text{for } R_g > a \quad (9)$$

여기서  $h_x(t)$ 는 전기장방향으로 이온성 분자체의 끝간거리(end-to-end distance)이며  $\langle h_x^2 \rangle$ 는 이동간 평균치이다.  $N$ 은 이온성 분자체를 담는데 필요한 세공의 수이다.  $\mu_0 = Q/3\zeta$ 이며 마찰력  $\zeta$ 는 전산모델을 위해 설정된 상수이며 액상에서의 전기적 이동속도를 나타낸다. 확산계수의 비( $D/D_0$ )는 아래와 같이 나타낸다 [10,11].

$$\frac{D}{D_0} = \frac{6\pi\eta(Na)}{\zeta} \quad (10)$$

#### 4. 수치해석

전기힘은 bead-spring과 전기방향사이의 각도에 의해 나타내고 브라운운동력은 Gaussian분포를 갖는다는 가정하에서 계산이 된다. 확률밀도는 Boltzman인자를 고려한 Zimm[8]에 의해 표현된 전기장과 전하에 의

해 나타낸 식을 이용한다. 이와같이 나타난 식(3)은  $N$ 개의 공극이 존재한다고 하였을 경우,  $N$ 개의 Bead에서 Bead간에 Hook's spring에 의한 tension이 존재하는 경우에 방정식(3)을 시간에 의해 선형식이 되면서  $N$ 개의 bead가 모든 시간에 식(3)을 풀기 위해서는 삼행식의 메트릭스를 이루게 되고 4차 Runge-Kutta 알고리즘을 이용해서 미분방정식을 풀게 된다. 최종적으로 얻어지는 결과는 pulsed field 전기장을 주었을 경우 계산되는 분자체의 고분자 젤내에서 mobility (대류속도)이다.

### 5. 결과 및 고찰

#### 5.1 이온성분자체의 세공내 거동

거대이온분자체성물질 (예: 석유고분자체, 계면활성제, 미생물, 단백질 등)에 전기를 가하게 되면 globular random-walk형상에서 이온분자체성물질의 한끝이 실처럼 풀어지면서 흔히 엉켜진 형상에서 두 개의 팔이 자라기 시작한다. 그림 2에서 보듯이 전기힘과 분자상의 탄력성이 서로 평형에 도달하게 되면 이온성물질은 "pulley"모양을 갖게 되고 U자형이 된다. 전기힘은 약간 긴 분자가 먼저 전기의 양극 방향으로 움직이게 되면 이온성 물질가지는 점점 길어지게 되면서 완전히 뱀모양으로 길게 뻗게되어 I자형이 된다. 전기힘이 계속되면 I자형 이온분자체성물질은 다시 벽(barrier)에 부딪치게 되고 이온분자체성물질의 끝은 J자형으로 구부러져 원래의 모양으로 돌아온다. 그러므로 O-U-I-J-I 모양으로 이온분자체성물질의 거동은 일어나게 된다[10]. 즉 끈게뻗는 현상 (overstretching phenomenon)은 그림1에 나타내고 있으며 분자크기에 따라 대류속도가 감소되는 현상을 규명하였다. 여과물질내에서 거대이온분자체성물질이 갖은 pulley모양은 세공내에서 분자가들이 걸리기 때문에 분자량이 큰 이온성물질은 자주 이러한 pulley현상으로 인해 이동현상이 늦어지고 분자량이 작은 이온성물질은 작은 I자형으로 탐내공극사이의 대류속도가 증가하게 되어 분

리가 일어나 확산계수는 전기장하에서 훨씬 커지게 된다. 그러므로 이온성물질은 U자형, I자형, J자형의 형상을 하면서 여과시스템내를 움직이며 이온분자크기에 따라 형상변화를 달라지게 유도하여 분리하는 것이다.

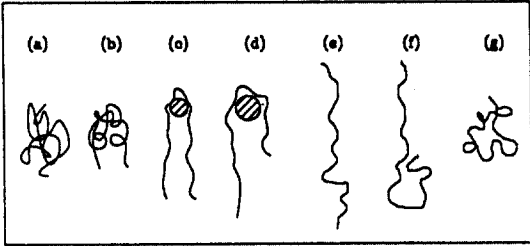


Fig. 1. Schematic picture of the motion of large ionic molecule after an electric field is applied. (a) The initial tube conformation, (b) two arms are growing out of the random walk, (c) the molecule reaches its maximum extension, (d) the longer arm keeps growing at the expense of the smaller one, (e) the end of the smaller arm is back between the polymeric obstacles, (f)~(g) the whole molecule has disengaged from the initial obstacles that restricted its forward migration.

그림2는 식(2)를 이용하여 전산모델을 한 결과 이온성고분자체는 전기장이 걸렸을 경우, 얼마나 곧게 “U”자형으로 뻗어 세공에 걸리게 된다. 그림2(a)는 전기장 방향으로 무게중심 ( $X_{c,m}$ ; center-of-mass)의 위치를 나타내고 있다. 이는 분자체가 정상상태에 도달하기 이전에 오랜기간동안 천천히 이동하고 있음을 보여주고 있다. 그림2(b)는 이론적 모델을 튜브형으로 가정하였을 경우에 bead사이의 스프링의 전체 컨투어(contour)길이를 나타내고 있으며 그림2(c)는 속도, 그림2(d)는 전기장 방향으로 이온성고분자체의 양끝 길이  $\langle h_x^2 \rangle$ 를 나타내고 있다. 그림2(e)는 무게중심증가 속도,  $\frac{\partial \Delta X_{c,m}}{\partial t}$  를 나타내고 있다. 모든 이러한 변수들은 최대값을 가지며 이 점에서 곧게 뻗는 값을 “overshoot”라고 정의하였다.

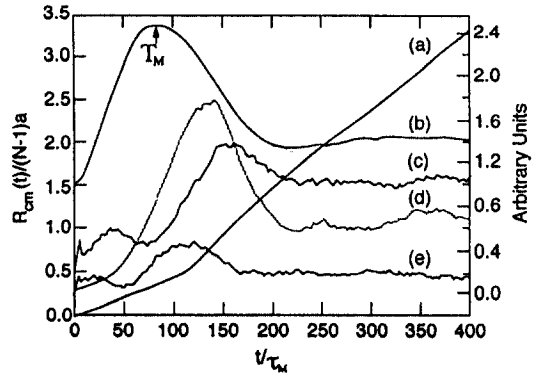


Fig. 2. Evolution of the average properties of an ensemble of  $N=30$  with  $m=4$  and  $\chi=2$  after the field is turned on at  $t=0$ . (a) the average position of the center of mass of the molecule in the field direction, (b) the contour length, (c) velocity, (d) end-to-end distance, (e) increasing rate of center-of-mass.

얻어진 결과로서 형상분석결과 두 분자체 끝이 서로 전기장방향으로 이끌어져 “U”자형 모양을 하는 경우 막내에서 전기장 방향으로 진행하지 못하고 이온성고분자체는 곧게 뻗어져 overshoot가 된다. 분자량크기의 함수로서 overstretch time ( $\tau_{ov}$ )을 분자량 크기의 함수로서 나타내고 있으며 점근선이 식(8)에 의해 예상되고 있다. 그림3은 전기장  $\chi$ 의 함수로서 나타내지며 낮은 전기장에서 미세변화를 보기위하여 전기장  $\chi$ 을  $\tau_{ov}$ 에 곱해줌으로써 얻어진다. Overstretch time이 전기장  $\chi$ 의 함수로서 나타내고 있으며 이온성 고분자체가 bead와 스프링으로 이루어졌을 때 형상을 overstretching을 컴퓨터모사에 의해 예상될 수 있다. 이러한 overshoot시간을  $\tau_{ov}$ 의 수학적 분석결과  $\tau_{ov} \propto M \log(M)$ 이 얻어졌고 이전의 실험결과로는  $\tau_{ov} \propto M$ 으로 나타나고 있다[4]. 작은 전기장에서 overshoot는 너무 적고 분자량이 커질수록 overshoot를 확인할 수 있다.

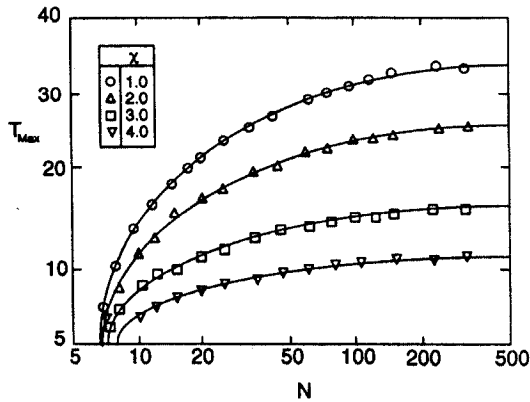


Fig. 3. Log-log plot of the scaled overstretching time vs scaled field  $\chi$  for  $m=4$ .

## 6. 결론

전산모델이 여과시스템내에서 이온성고분자체의 분리를 위한 이동현상을 해석하였다. 전기의 힘을 가하게 되면 이온성고분자체는 전기방향에 따라 O-U-I-J-I모양으로 형상을 변화하면서 물질이동하게 되며 U자형 형상에서 overstretching됨으로써 대류속도를 방해하게 된다. 이러한 현상은 이온성 분자체의 크기와 전기장에 따라 다르게 나타나며 이와같은 물리적인 힘에 따라 확산계수와 대류속도를 이론적으로 규명하게 되었을 때 여과시스템내에서 분리가 가능하다.

## 감 사

본 연구과제는 2000년도 한국과학재단의 목적기초연구 지원과제(2000-1-30700-010-2) 연구비에 의해 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

## 참고문헌

1. P. Deutch, *J. Chem. Phys.*, **90**(4), 2476 (1991).
2. L. Duke, *Physical Review Letters*, **62**(24), 2877 (1989).
3. B. Zimm, *J. Chem. Phys.*, **94**(3), 2187 (1991).
4. G. Horzwarth and K. G. Platt, *Biopolymer*, **28**, 1043 (1989).
5. G. Norden, "The International Conference on Electrophoresis, Supercomputing, and the Human Genome", p.173, Tallahassee, Florida, USA (1997).
6. S. B. Smith, P. K. Aldridge, and J. B. Callis, *Science*, **243**, 203-243 (1989).
7. R. B. Bird, C. Curtiss, R. C. Armstrong, and D. Hassager, "Dynamics of Polymeric Liquids", vol. 2, (Kinetic Theory), p. 121, Wiley, New York (1987).
8. B. H. Zimm, *J. Chem. Phys.*, **94**, 2187 (1991).
9. E. O. Sahffer and M. Olvera, *Macromolecules*, **22**, 1351 (1989).
10. G. W. Slater and J. Noolandi, *Biopolymer*, **25**, 431 (1986).