

溶媒結晶화된 Polyester膜의 氣體透過特性

金 啓 用 · 李 奎 珉 · 沈 範 燮

漢陽大學校 工業化學科

(1981년 7월 27일 접수)

Permeation Characteristics of Polyester Membranes Crystallized by Solvent-Treatment

Kea Yong Kim, Kyu Hyun Lee, and Bum Sup Shim

*Dept. of Industrial Chemistry, College of Engineering,
Hanyang University, Seoul 133, Korea*

(Received July 27, 1981)

요약 : 폴리에스테르막의 기체투과특성을 검토하기 위하여 polyethyleneterephthalate (PET)과 非結晶質인 poly(diethylene glycol)terephthalate[P(DEG)T]를 PET와 混合하여 제조한 膜으로 CO₂, O₂ 및 N₂의 單一氣體에 대한 투과특성을 검토하였다.

重合體는 Tetrachloroethane(TCE)-Phenol(40 : 60wt%)의 혼합용매에 녹여 膜을 제조한 후 膜의 용매처리는 未延伸 非結晶性膜을 電子供與性溶媒인 벤젠과 電子受容性溶媒인 벤질 알코올 溶媒중에서 각각 -10°C~50°C로 처리하여 結晶性を 부여하였다. 용매처리에 의한 막의 結晶化도와 構造變化는 密度와 赤外線分光光度計를 사용하여 검토하였다.

實驗結果 폴리에스테르막의 기체투과계수는 CO₂>O₂>N₂ 순이며 확산계수는 O₂>N₂>CO₂ 순임을 알 수 있었으며 P(DEG)T의 함량이 증가함에 따라 확산계수 및 투과계수는 증가하였다. 폴리에스테르 막내의 기체투과는 viscous flow가 아니며 결정화도가 증가됨에 따라 氣體의 투과는 직선적으로 감소하였다.

또한 결정화도가 투과의 미치는 영향을 τ 및 β 값으로 설명하였다.

Abstract: The permeation characteristics of CO₂, O₂ and N₂ through polyester membranes made from solvent-crystallized/PET and the blends of PET with amorphous poly(diethyleneglycol)terephthalate [P(DEG)] were studied under different permeation conditions. Membranes were prepd. by dissolving polymers in a mixed-solvent tetrachlorethane (TCE)-phenol (40 : 60 wt %) and casting them on the glass plate. The crystallization of undrawn amorphous polyester membranes was carried out by treating with electron-donating benzene solvent and electron-accepting benzyl alcohol

solvent at -10°C ~ 50°C for 4hours. The changes of conformation following crystallization were studied by density and infrared-spectroscopy. From the data of permeability measurements, it was found that the permeability coefficients of gases were increased with the increase in the content of P(DEG)T in the blends and in order $\text{CO}_2 > \text{O}_2 > \text{N}_2$, but decreased with the increase in the degree of crystallinity. The diffusion coefficients were increased in order $\text{O}_2 > \text{N}_2 > \text{CO}_2$ and then, the effect of crystallinity to permeation was illustrated by using conception of τ, β .

1. 序 論

高分子膜을 통한 氣體透過實驗은 1831年 Mitchell¹에 의해 최초로 시도되었으며 1866年 Graham²은 천연고무막을 이용한 氣體透過實驗에서 膜을 통한 氣體의 透過는 膜表面에 氣體가 용해되고 용해된 氣體가 膜內에 擴散됨으로서 이루어진다고 발표하였다.

氣體透過에 영향을 미치는 高分子物質의 變化, 결정화도³⁻⁵, 분자량 및 연신⁶에 관한 연구에 관하여 살펴보면 먼저 W.R. Vieth³는 폴리프로필렌막을 이용하여 결정화도의 변화에 따른 기체의 透過特性을 검토하였으며 Y. J. Shur⁷⁻¹¹는 PVC와 ABS를 混合하여 제조한 막의 CO_2 및 N_2 氣體의 투과특성을 검토하였다.

포장용 필름에 사용되고 있는 폴리에스테르에 관한 연구¹²⁻¹³는 W.R. Vieth 및 Alan S. Michaels¹⁴에 의해 발표된 바 있으나 폴리에스테르의 微細構造 즉 結晶化度の 變化에 따른 氣體透過特性에 관한 연구는 거의 발표되어 있지 않다.

本實驗에서는 폴리에스테르의 結晶化도에 따른 氣體透過特性을 검토하기 위하여 電子供與性 溶媒와 電子受容性 溶媒에서 처리한 結晶度가 서로 다른 膜을 사용하여 CO_2 , O_2 , 및 N_2 氣體의 透過特性을 검토하였으며 非結晶質인 polydiethylene glycol terephthalate[以下 [P(DEG)T]라 칭함]를 合成하고 폴리에스테르와의 混合比率를 변화시켜 제조한 膜의 氣體透過特性을 비교 검토하였다.

結晶化度の 변화에 따른 폴리에스테르막의 콘포메이션 변화는 赤外線分光光度計를 사용하여 검토하였다.

2. 實驗方法

試藥 및 試藥의 精製, 重合體의 合成, 製膜은 前報¹⁵와 同一하게 실시하였으며 混合膜은 PET와 合成한 P(DEG)T를 각각 10, 20 및 30wt%로 혼합용매(tetrachloroethane-phenol)에 용해하여 製膜하였다.

膜의 두께는 약 $15\mu\text{m}$ 이었다.

溶媒處理는 製膜한 膜을 電子供與性 溶媒인 벤젠과 電子受容性 溶媒인 벤질알코올에서 각각 -10°C , 0°C 및 50°C 로 4시간 처리한 후 50°C 에서 처리한 試料는 室溫에서, 또 0°C 와 -10°C 에서 처리한 試料는 처리온도와 같은 온도에서 48시간 동안 에테르에 담그어서 溶媒와 에테르를 치환시킨후 200시간 이상 常壓 건조한 것을 使用하였다.

2-1. 氣體透過裝置

氣體의 透過에 使用한 실험장치는 前報¹⁶와 同一한 것을 使用하여 측정하였으며 透過物體의 壓力增加는 McLeod gauge를 使用하여 측정하였다.

2-2. 密度測定

n -헵 탄-사염화탄소 混合溶媒를 利用한 밀도 구배관을 사용하여 25°C 에서 24시간 동안 각각 試料의 밀도를 測定하였다. 結晶化도는 다음 식¹⁷으로부터 계산하였다.

$$\frac{1}{\rho_p} = \frac{X_{cr}}{\rho_c} + \frac{1-X_{cr}}{\rho_a}$$

여기에서 結晶領域과 非結晶領域의 밀도는 각각 $\rho_c = 1.455\text{g/cm}^3$, $\rho_a = 1.335\text{g/cm}^3$ 로¹⁸ 하였고 X_{cr} 은 結晶化度이다. 이와같이 해서 구한 결정

화도는 面配向性이 거의 없는 시료에 관해서 X線回折法에 의해 구한 결정화도와 거의 일치함을¹⁹ 알았다. Table I은 각각의 膜의 性質을 나타낸 것이다.

Table I. Preparing condition and physical properties of polyester membranes.

Sample	Thick-ness (cm)	Dens-ity (g/cm ³)	Crystallinity (%)	Vol. Fraction		
				Crys.	Amor-p(α)	
Polyethylene Terephthalate	0.0015	1.3485	12.17	0.0907	0.9093	
Benzyl alc. Treated PET	4hr -10°C	0.0015	1.3527	15.94	0.1284	0.8716
	4hr 0°C	0.0015	1.3585	21.03	0.1793	0.8207
	4hr 50°C	0.0015	1.3909	48.79	0.4569	0.5431
Benzene Treated PET	4hr -10°C	0.0015	1.3544	17.45	0.1435	0.8565
	4hr 0°C	0.0015	1.3787	38.45	0.3535	0.6465
	4hr 50°C	0.0015	1.3933	50.76	0.4766	0.5234

Table I에서와 같이 벤질알코올溶液中에서 처리한 膜의 결정화도는 벤젠溶液中에서 처리한 膜보다 결정화도가 약간 낮음을 알 수 있다. 또 벤질알코올의 경우에는 40°C에서 벤젠은 0°C에서 결정화도가 급격하게 증가하였다. 이와같이 결정화 개시온도가 서로 다른 이유는 PET 중에 침투된 용매가 가소제의 역할을 하여 결정화를 위한 segment 운동의 개시온도가 저하된 결과로 유리전이 온도가 저하하고 있는 것이라 생각된다.

Table II는 PET에 P(DEG)T를 10, 20 및 30 wt%로 혼합하여 제조한 膜의 物理的 性質을 나타낸 것이다.

P(DEG)T의 함량이 증가할 수록 膜의 밀도는

Table II. Physical Properties of PET/P(DEG)T blended polyester membranes.

Sample	Thickness (cm)	Density (g/cm ³)
PET/P(DEG)T(10wt%)	0.0015	1.3935
PET/P(DEG)T(20wt%)	0.0015	1.3832
PET/P(DEG)T(30wt%)	0.0015	1.3832

감소함을 알 수 있다.

2-3. 콘포메이션의 확인

溶媒處理에 의한 PET의 결정화현상을 검토하기 위하여 800~1,600cm⁻¹ 사이에 赤外線스펙트럼을 검토하였다. PET의 콘포메이션은 Beckmann Infrared Spectrophotometer Model 18-A를 사용하여 측정하였다. Fig. 1-A는 처리하지 않은 PET의 赤外線 스펙트럼이며 Fig. 1-B는 벤질알코올 溶液을 50°C에서 처리한 膜의 赤外線 스펙트럼이다.

PET結晶化 진행에 따른 IR band의 변화는 内部에 존재하는 ethyleneglycol 殘基의 내부회전에 의한 것이다²⁰. 즉 PET의 -OCH₂CH₂O-가 *gauche*

상태에서는 CH₂-rocking band가 895cm⁻¹, C=O

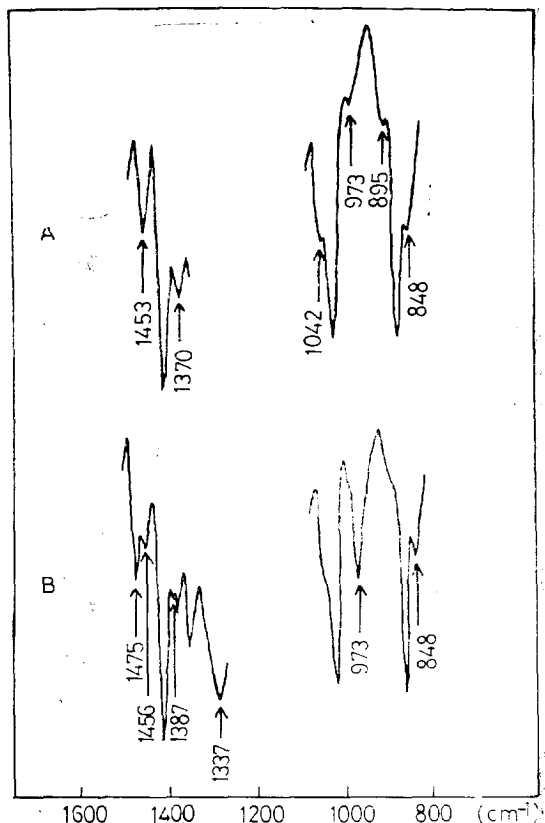


Figure 1. Infrared spectra of PET membranes
A: untreated PET
B: benzyl alcohol-treated PET at 50°C

stretching band는 $1,042\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나며 *trans* 상태에서는 각각 848cm^{-1} 및 973cm^{-1} 에서 나타난다. 그림에서 결정화의 진행에 따라 *gauche* 상태에서 *trans* 상태로 변화하기 때문에 *gauche* 상태의 band는 결정이 진행됨에 따라 감소하며, *trans* 상태의 band는 증가함을 알 수 있다. 또 PET의 *trans* 상태에서는 $1,475\text{cm}^{-1}$ 에서 CH_2 -bending vibration이 나타난다. 이같은 사실로부터 용매처리에 의해서는 결정이 형성되었음을 알 수 있다.

3. 結果 및 考察

3-1. 氣體의 擴散係數 및 透過係數

각 氣體의 투과 및 확산계수는 time-lag法에 의해 계산하였다.¹⁴

$$D = l^2/6\theta$$

$$P = 273 \cdot q \cdot l / 76 \cdot A \cdot \Delta P (273 + T) \cdot t$$

$$S = P/D$$

여기에서 θ 는 time-lag法에 의한 정상상태의 外插值가 時間軸과 교차되는 시간(sec)이며 l 은 膜의 두께 (cm), q 는 透過氣體量 [$\text{cm}^3(\text{STP})$], A 는 유효막면적 (cm^2), ΔP 는 투과압력 (cmHg), T 는 투과온도 ($^\circ\text{K}$), t 는 투과시간 (sec)이다. 또 D 는 擴散係數 (cm^2/sec)이며 P 는 透過係數 ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$), S 는 溶解度係數 ($\text{cm}^3 / \text{cm}^3 \cdot \text{cmHg}$)이다.

3-2. 透過係數 및 擴散係數에 미치는 溫度의 영향

기체투과에 미치는 溫度의 영향을 검토하기 위하여 35, 65, 및 85°C 에서 PET 膜과 용매처리된 膜의 투과실험을 실시하였다. Fig.2(a)는 처리하지 않은 PET膜의 CO_2 , O_2 및 N_2 氣體의 투과계수를 測定한 것이며 (b)는 벤질알코올 용액에서 $-10, 0^\circ\text{C}$ 및 50°C 에서 4시간 처리한 막의 투과계수이다.

Fig.2에서 투과온도가 증가됨에 따라 CO_2 , O_2 및 N_2 氣體의 투과계수는 모두 증가되었으며 투과계수가 가장 큰 氣體는 CO_2 이고 O_2 , N_2 순으로 투과계수가 감소됨을 알 수 있다. 벤젠용액

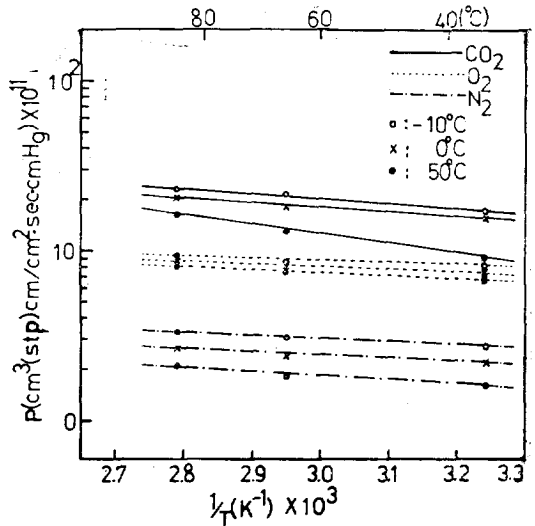


Figure. 2-(a) Gas permeability coefficient P vs applied temperature
Condition: untreated PET 10atm

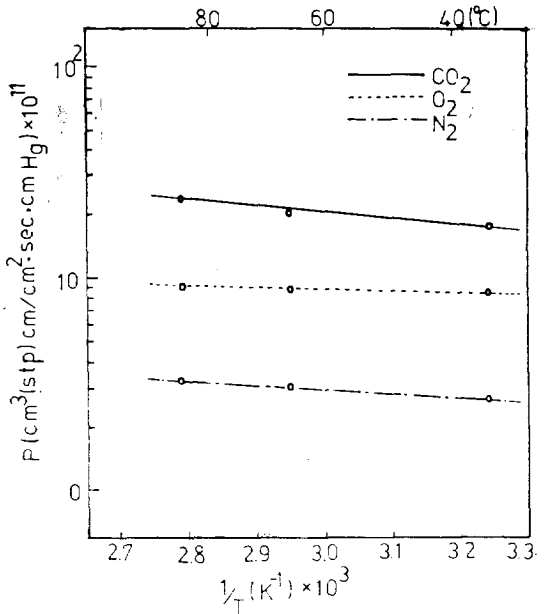


Figure. 2-(b) Gas permeability coefficient P vs applied temperature
Condition: benzyl alcohol-treated PET 10atm

에서 처리한 膜의 투과계수도 이와 동일하다. 溫度變化에 따른 투과계수의 변화는 일반적으로 高分子物質을 통한 物質의 移動은 非結晶性 領域을 통하여 일어나므로 투과온도가 증가됨에

따라 비결정영역에 존재하는 分子의 세그먼트 운동이 활발하게 되어 氣體分子가 용이하게 이동할 수 있기 때문에 온도가 높아짐에 따라 투과계수가 증가된 것이라 생각된다. 또 溶媒處理에 의해 결정화도가 증가됨에 따라 투과계수는 감소되었다.

혼합비에 따른 透過係數의 변화를 測定하기 위하여 P(DEG)T의 混各比를 10, 20 및 30wt%로 각각 변화시키고 35, 65 및 85°C에서 測定한 각 氣體의 투과계수는 Fig.3과 같다. 투과압력은 10atm이다. 65°C의 경우, P(DEG)T의 混各比가 10wt%인 때의 투과계수는 $5.6 \times 10^{-10} \text{cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 이며 20wt%인 때는 0.4×10^{-9} , 30wt%인 때는 $1.1 \times 10^{-9} \text{cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 로 P(DEG)T의 含量이 증가함에 따라 투과계수가 증가함을 알 수 있다.

合成한 P(DEG)T는 실온에서 거의 완전한 非結晶性 高分子이다. 따라서 P(DEG)T의 含量이 증가됨에 따라 非結晶性領域이 증가되어 투과계수가 커지게 된 것이다. 이는 高分子物質을 통한 氣體의 투과는 非結晶性領域을 통해서 일어난다는 사실을 설명하는 것이라 하겠다.

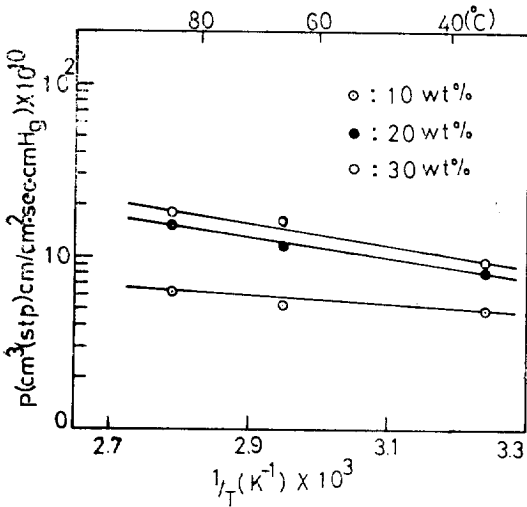


Figure. 3. Gas permeability coefficient P vs ratio of P(DEG)T to PET in the blended polyester. Condition: 10atm, CO_2

Fig.4는 P(DEG)T의 含量이 10wt%인 膜의 溫度變化에 따른 각 氣體의 투과계수를 나타낸 것이다. PET의 경우와 마찬가지로 透過係數가 가장 큰 것은 CO_2 氣體이며 O_2 , N_2 순으로 감소됨

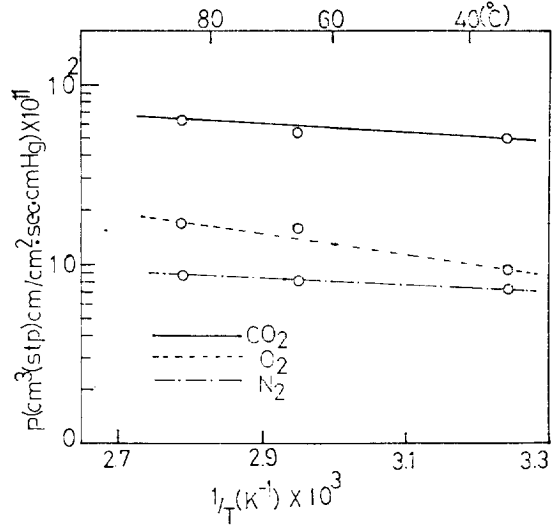


Figure. 4. Gas permeability coefficient P vs applied temperature. Condition: 10atm. PET/P(DEG)T=90 : 10(wt%)

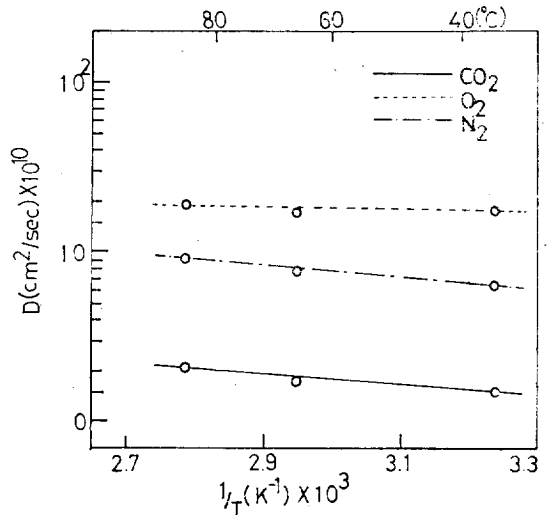


Fig.5-(a) Gas diffusion coefficient D vs applied temperature. Condition; untreated PET 10atm

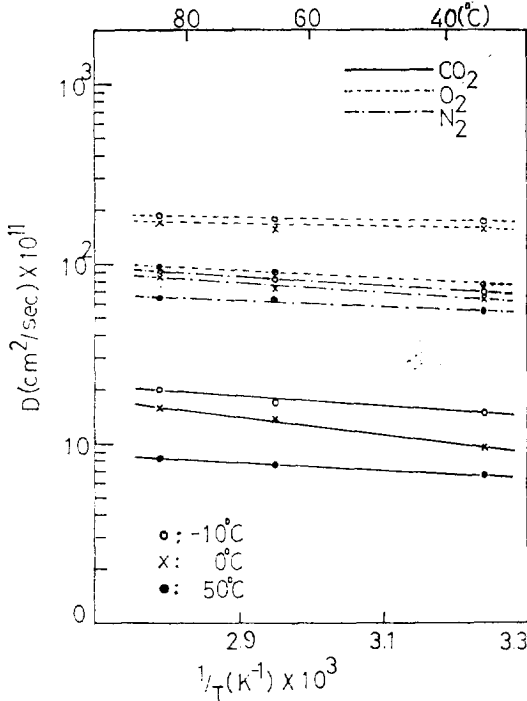


Figure 5-(b) Gas diffusion coefficient D vs applied temperature. Condition: Benzyl alcohol-treated PET 10atm

을 알 수 있다. 이는 극성기체인 CO_2 가 폴리에스테르내에 있는 극성기의 영향을 받아서 용해도가 증가되어 비극성기체인 O_2 , N_2 에 비해 투과성이 증가된 것이라 생각된다. 溫度變化에 따른 擴散係數의 變化를 Fig.5-(a) 및 (b)에 나타내었다.

(a)는 處理하지 않은 PET膜의 확산係數를 나타낸 것이며 (b)는 벤질알코올용액에서 처리한 膜의 擴散係數를 나타낸 것이다. 온도가 증가됨에 따라 확산係數도 모든 氣體에서 直線적으로 증가하였으며 O_2 氣體의 확산係數가 35°C 에서 $1.65 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{sec}$ 로 가장 크며 N_2 , CO_2 순으로 감소됨을 알 수 있다. (Fig.5-(a))

Fig.6은 P(DEG)T의 含量변화에 따른 氣體의 확산係數의 變化를 나타낸 것이다.

P(DEG)T의 含量이 증가함에 따라 氣體의 확산係數는 直線적으로 증가하였으며 PET의 경우와 같이 擴散係數의 크기는 $\text{O}_2 > \text{N}_2 > \text{CO}_2$ 순이다 이는 非結晶性物質인 P(DEG)T가 氣體의 확산에 影響을 미치지 않음을 알 수 있다

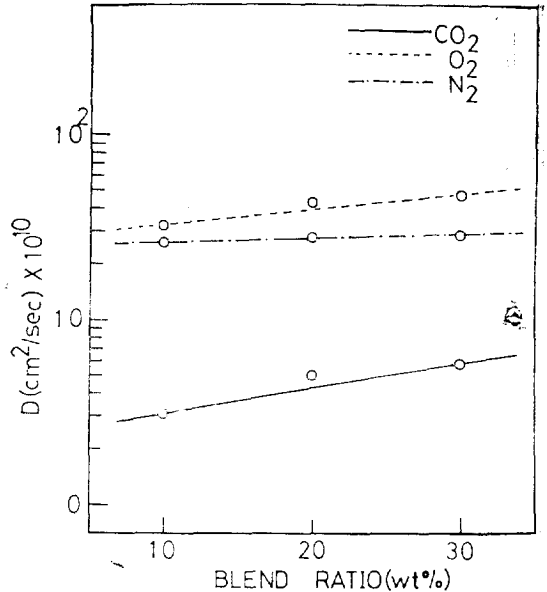


Figure 6. Gas diffusion coefficient D vs ratio of P(DEG)T to PET in the blended polyester. Condition; 10atm, 35°C

이같은 확산係數 및 투과係數의 溫度 依存性은 一般적으로 高分子의 轉移溫度 領域을 제외하고는 Arrhenius式에 적용 할 수 있다.

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{E_P}{RT}\right)$$

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right)$$

$$E_P = \Delta H - E_D$$

여기에서 E_P , E_D 는 각각 투과 및 확산係數에 活性化에너지(kcal/mol)이며 ΔH 는 溶해열(kcal/mol)이다. Fig. 3 및 Fig. 5에서 계산한 各 氣體의 活性化에너지 및 溶해열을 Table III에 나타내었다.

Table III에서 확산係數에 活性化에너지의 경우 CO_2 가 가장 큰 값을 나타내고 N_2 , O_2 순으로 감소됨을 알 수 있다.

Table IV는 P(DEG)T의 含量에 따른 PET混合膜의 活性化에너지 및 溶해열을 나타낸 것이다.

확산係數에 活性化에너지의 경우 結晶化度가 12.17% (Table I)인 PET膜의 活性化에너지가 CO_2 의 경우 2,949kcal/mol (Table III)인데 비해 混合比가 30wt%인 膜의 活性化에너지는 3,044kcal/mol (Table IV)이다. 즉, 비결정성영역이 증가됨에 따라

라 氣體의 확산활성화에너지도 증가됨을 알 수 있다.

일반적인 viscous flow의 활성화에너지는 60~80kcal/mol²¹인데 비해 폴리에스테르膜의 활성화에너지는 상당히 적은 값을 나타내기 때문에 폴리에스테르膜을 통한 기체투과는 viscous flow가 아님을 알 수 있다.

擴散係數는 高分子 세그먼트의 microbrown 운

Table III. Activation energies (E_P, E_D) and heats of solution (ΔH) for polyester membranes.

Sample	Gas	E_P (kcal/mol)	E_D (kcal/mol)	ΔH (kcal/mol)	
Poly ethylene	CO ₂	1.320	2.949	-1.629	
	O ₂	0.462	0.455	0.007	
	N ₂	0.742	1.337	-0.595	
Benzene Treated PET	0°C	CO ₂	1.576	0.909	0.667
		O ₂	0.594	0.805	-0.211
		N ₂	1.578	0.757	0.821
	50°C	CO ₂	0.765	0.453	0.312
		O ₂	0.556	0.346	0.210
		N ₂	2.063	0.391	1.672
Benzyl alc. Treated PET	0°C	CO ₂	2.144	0.981	1.163
		O ₂	0.476	0.747	-0.271
		N ₂	0.778	0.123	-0.045
	50°C	CO ₂	0.981	0.792	0.189
		O ₂	0.551	0.613	-0.062
		N ₂	1.978	0.675	1.303

Table IV. Activation energies (E_P, E_D) and heats of solution for PET/P(DEG)T blended polyester at 10atm.

Sample	Blend Ratio (wt%)	Gas	E_P (kcal/mol)	E_D (kcal/mol)	ΔH (kcal/mol)
PET/P(DEG)T	10 (wt%)	CO ₂	0.902	2.295	-1.393
		O ₂	1.723	1.297	0.426
		N ₂	0.843	1.758	-0.915
	20 (wt%)	CO ₂	1.513	2.715	-1.202
		O ₂	2.815	1.678	1.137
		N ₂	5.086	2.087	2.999
	30 (wt%)	CO ₂	2.499	3.044	-0.545
		O ₂	2.163	1.858	0.305
		N ₂	6.146	2.349	3.797

동에 의해 pore가 생성되면 이 pore를 통하여 기체가 膜中으로 확산되는 용이도를 나타낸 것이다. 이때 氣體의 크기가 單量體單位的 크기 보다 적기때문에 1~2개의 단량체 운동에 의해 형성된 pore에 의해 서로 氣體分子가 이동할 수 있게 된다. 이같은 관계는 확산계수와 氣體分子지름과의 관계에서 증명되고 있다²²⁻²³. Fig.7은 10atm에서 測定한 擴散活性化에너지와 分子반지름과의 관계를 나타낸 것이다. 分子반지름은 氣體의 粘性度로부터 계산된 값이다²⁴.

Fig. 7에서와 같이 확산활성화에너지와 분자반지름 사이에는 직선관계가 성립된다. 즉, 分子의 크기가 증가됨에 따라 확산활성화에너지는 증가됨을 알 수 있다.

高分子膜에 대해 溶解度係數와 氣體性質에 대해서는 기체의 Lennard-Jones force constant와의 사이에 일정한 관계가 있는 것이 여러 고분자막에서²⁵⁻²⁶ 확인된 바 있다. 즉, $k = ak^*$ 에서 부분적

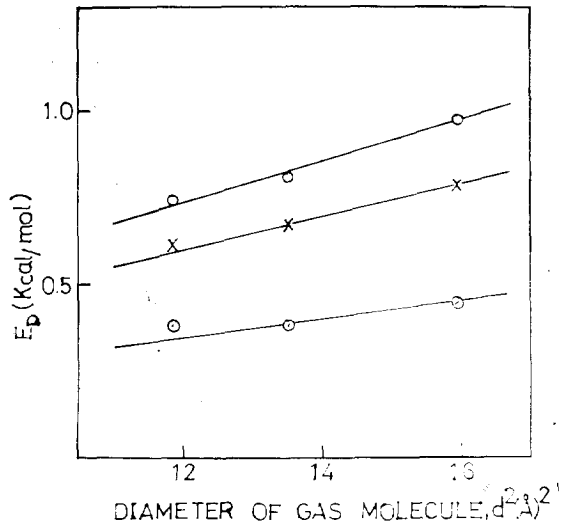


Figure 7. Activation energies of diffusion vs collision diameter (Å^2)
Condition; O-Benzyl alcohol-treated PET at 0°C
X-Benzyl alcohol-treated PET at 50°C
●-Benzene-treated PET at 50°C

으로 결정이 존재하는 고분자막의 경우 Lennard-Jones force constant (ϵ/k)와 k^* 사이에는 직선의 관계식이 성립한다. 이는 투과기체가 非結晶性領域으로만 투과된다는 것을 의미하는 것이다.

여기에서 k^* 는 완전 非結晶性領域의 溶解度係數이다.

Fig. 8에 PET와 P(DEG)T의 混合비를 변화시킨 膜의 용해도계수와 Lennard-Jones force constant와의 관계를 10atm, 35°C에서 測定하여 나타내었다.

Lennard-Jones force constant가 증가함에 따라 용해도 계수는 증가하고 있다. 이는 非結晶質인 P(DEG)T의 증가는 氣體가 투과될 수 있는 영역을 증가시켜 氣體의 透過를 촉진한 결과라고 생각된다. Lennard-Jones force constant는 氣體의 粘度로부터 測定된 값이다²⁴.

3-3. 透過壓力에 의한 透過係數의 變化

透過壓力을 5, 10, 15 및 20atm으로 변화시키

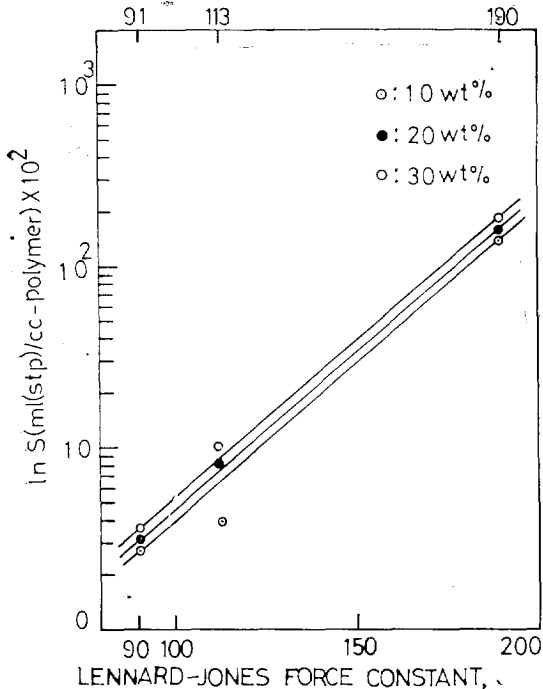


Figure 8. Gas solubility-Lennard-Jones force constant relationships for PET/P(DEG)T blended membrane. Condition; 10atm, 35°C.

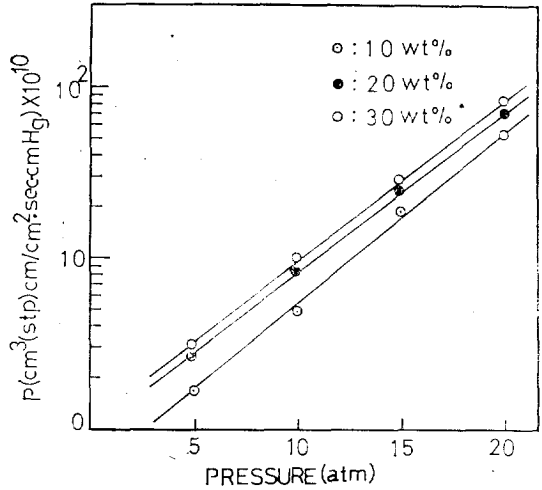


Figure 9. Gas permeability coefficient vs applied pressure. Condition; CO₂, 35°C

면서 PET와 P(DEG)T를 混合하여 제조한 膜의 투과계수와와의 관계는 Fig.9와 같다.

투과압력이 증가함에 따라 투과계수는 증가되었으며 또한 P(DEG)T의 함량이 증가함에 따라 투과계수도 증가됨을 알 수 있다.

3-4. 氣體透過에 미치는 結晶化度の 영향

結晶化도에 따른 기체투과특성을 검토하기 위하여 벤젠 및 벤질 알코올溶液中에서 處理한 PET 膜의 각 기체의 투과계수의 변화는 Fig.10과 같다.

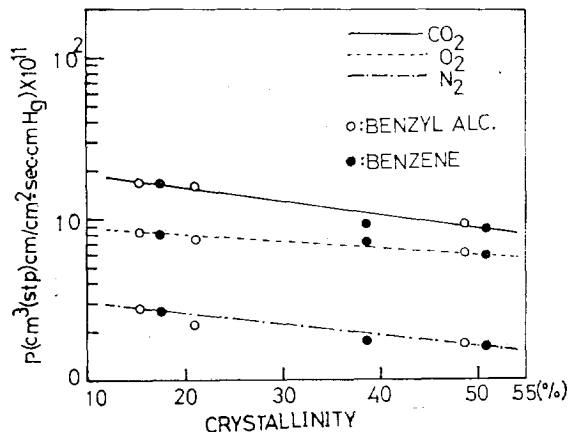


Figure 10. Gas permeability coefficient P vs degree of crystallinity. Condition; 10atm

Table V. D^* , τ and β of polyester membranes at 35°C.

Gas	D^*	Sample													
		PET			0°C						50°C				
					Benzene			Benzyl alc.			Benzene			Benzyl alc.	
		α	τ	β	α	τ	β	α	τ	β	α	τ	β	α	β
CO ₂	2.01×10^{10}			1.82			1.94			1.85			2.04		2.01
O ₂	2.45×10^9	0.9093	1.10	1.35	0.6465	1.55	1.45	0.8207	1.22	1.39	0.5234	1.91	1.55	0.5431	1.84
N ₂	6.95×10^{10}			0.97			1.09			1.02			1.18		1.15

결정화도가 증가됨에 따라 투과계수는 직선적으로 감소하였다. 이는 기체가 투과할 수 있는 영역인 비결정성領域이 결정화도가 증가됨에 따라 감소되기 때문이라 생각된다.

Michaels²⁷는 분자크기가 서로 다른 기체를 이용한 결정화도가 다른 막의 실험에서 모든 기체는 결정영역에서는 전혀 용해되지 않고 비결정부분의 부피분율과 용해도계수 및 완전비결정부분의 확산계수와 幾何學的阻害因子 τ (geometric impedance factor) 또는 高分子鎖의 不動化因子 β (chain immobilization factor)에 의해 투과특성이 지배 된다고 발표하였다.

$$S = \alpha S^*$$

$$D = D^* / \tau \beta$$

$$\tau = \alpha^{-n} \text{이다.}$$

여기에서 S^* , D^* 는 완전비결정 부분의 용해도계수 및 확산계수이며 τ 는 기체가 확산되지 않는 결정영역을 迂回하기 때문에 길어지는 확산거리를 고려하는 因子이며 폴리에스테르의 경우에는 n 은 1이다. β 는 결정영역이 사실상 확산과정에 가교효과를 나타내기 때문에 이를 고려한 因子이다. α 는 비결정부분의 부피분율이다.

Table V는 본 실험에서 측정한 τ 와 β 값을 나타낸 것이다.

D^* 는 결정화도와 확산계수의 그래프에서 비결정부분에 外挿하여 얻은 값이다. Table V에서 알 수 있는바와 같이 결정화도가 증가됨에 따라 τ 및 β 값증 가하고 있다. 선형 폴리에틸렌($\alpha=0.23$) 및 가교폴리에틸렌($\alpha=0.57$)膜的 CO₂ 기체의 τ 값은 각각 6.4, 3.2이며 β 값은 1.6, 1.1이다. 본

實驗에서 使用한 폴리에스테르膜의 경우 같은 조건에서 τ 는 1.84이며 β 는 2.01이다. 즉 τ 값은 폴리에틸렌의 경우보다 적은 값이지만 β 값은 큰 값을 나타내고 있다. 이는 기체투과에 미치는 결정의 영향이 폴리에스테르의 경우 폴리에틸렌에 비해 기체가 迂回하는 거리는 짧고 結晶의 가교효과는 크다는 것을 의미한다고 생각된다.

4. 結 論

이상의 실험결과로부터 다음과 같은 결과를 얻을수 있다.

i) 폴리에스테르膜을 통한 기체의 투과계수는 CO₂>O₂>N₂ 순이며 확산계수는 O₂>N₂>CO₂ 순이다.

ii) 비결정質인 P(DEG)T의 함량이 증가됨에 따라 투과계수 및 확산계수는 증가 된다.

iii) 폴리에스테르膜을 통한 기체의 투과는 viscous flow가 아니다.

iv) 溶媒處理에 의한 결정화도의 증가에 따라 투과계수는 직선적으로 감소하였다.

v) 폴리에스테르丙에 존재하는 C=O 기가 기체투과에 영향을 미치고 있음을 알 수 있었다.

vi) 폴리에틸렌막에 비해 기체의 迂回거리엔 작지만 결정의 가교효과는 큼을 알 수 있었다.

REFERENCES

1. J.V. Mitchel, *J. Roy. Inst.*, **2**, 101, 307 (1831).
2. T. Graham, *Phil. Mag.*, **32**, 401(1866).
3. W. Vieth, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 685-

- 712(1969).
4. W.R. Brown, *J. Polym. Sci. Symposium*, **41**, 45-67(1973).
 5. Yukio, Ito, *Kobunshikagaku*, **18**, 189, 13-18(1961)
 6. Yukio, Ito, *ibid.*, **18**, 189, 6-12(1961).
 7. Y.J. Shur, *J. Macromol. Sci. Phys.*, B144 (567-572) (1977).
 8. Y.J. Shur, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 3121-3133(1976).
 9. Y.J. Shur, *ibid.*, **19**, 1337(1975).
 10. Y.J. Shur, *ibid*, **19**, 2143(1975).
 11. Y.J. Shur, *ibid*, **20**, 3105(1976).
 12. W.J. Koros, *J. Polym. Sci. Phys. Ed.*, **16**, 1947-1963(1978).
 13. W.J. Koros, *ibid*, **16**, 2171-2187(1978).
 14. W.R. Vieth and A.S. Michaels, *J. Appl. Phys.*, **34**, (1) 13-21(1963).
 15. K.Y. Kim and K.H. Lee, *Polymer(Korea)* **4**, 2, 152-161(1980).
 16. K.Y. Kim and K.H. Toh, *ibid*, **5**, 1, 34-43 (1981).
 17. R.R. Danbery, *Proc. Roy. Soc.*, **A226**, 531 (1954).
 18. H.G. Zackman, *Faserforsch. U. Textiltech.*, **18**, 427(1967).
 19. I.E. Alexadner, X-ray diffraction methods in polymer science, John Wily New York 1969, p.192.
 20. A. Elliot, *Nature*, **163**, 567(1949).
 21. L. Mandelkern, *Chem. Rev.*, **56**, 908(1956).
 22. D.R. Morey, *J. Phys. Chem.*, **53**, 569(1949)
 23. P. Meares, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3415 (1954).
 24. Wilke and Lee, *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 1253 (1955).
 25. A.S. Michaels, *J. Polm. Sci.*, **50**, 393(1961).
 26. P.Y. Hsieh, *J. Appl. Polym. Sci.*, **7**, 1743 (1963).
 27. A.S. Michaels, *J. Polym. Sci.*, **50**, 413(1961).

液相分離用 高分子膜의 合成*

金 啓 用 · 金 亨 重

漢陽大 工大 工業化學科

(1981년 9월 3일 접수)

Synthesis of Polymer Membrane for Separation of Liquid Mixtures

Kea Yong Kim and Hyung Joong Kim

*Dept. of Industrial Chemistry, College of Engineering,
Hanyang University, Seoul 133, Korea*

(Received September 3, 1981)

要約: poly- γ -methyl-L-glutamat(PMLG) 膜의 透水性, 水溶性溶質의 分離性能 및 血液適合性を 檢討하였다. 製造한 膜의 狀態에서 分子사슬은 α -helix 구조를 取하고 있음을 IR로 確認하였다. 透水性 實驗結果 透水性은 溫度의 上昇과 壓力이 증가함에 따라 直線的으로 증가하였으며 流體力學的 透過係數 K_w 를 Arrhenius plot하여 그 기울기로부터 活性化에너지 9.16kcal/mole을 얻었다. 溶質排除率 實驗에서 分子量 20,000 以上인 溶質은 거의 透過하지 않음을 알았다. 膜性能은 製膜溫度와 熱處理溫度가 50~60°C인 범위에서 우수하였다. 또한 PMLG의 血液適合性도 아울러 檢討하였다.

Abstract: Water permeation, solute separation and blood compatibility of poly- γ -methyl-L-glutamate(PMLG) membranes were investigated. IR spectra study indicates that molecular chains in the prepared membrane exist in the α -helical conformation. Permeation experiments showed that water flux increased linearly with increasing both applied temperature and pressure. Activation energy calculated from the slope of Arrhenius plot of hydraulic permeability K_w of the membrane was found to be 9.16 kcal/mole. The result of solute separation through PMLG membrane indicates that solute having molecular weight of more than 20,000 did not permeate. The PMLG membrane showed a good performance when the casting temperature and annealing temperature was in the range of 50° and 60°C. Blood compatibility of the polymer has also been discussed.

* 이 論文은 1980年度 文教部 학술연구조성비에 의하여 研究되었음.

1. 序 論

最近 몇年동안 比較的 低壓(10kg/cm² 以下)에서 分離操作하는 ultrafiltration 用膜으로서 有效한 polypeptide 系膜의 研究가 活發히 進行되어 왔다. 그중 代表的인 材質로는 poly-L-methionine 膜¹과 그 酸化膜, poly-n-alkyl-L-glutamate膜², poly-L-leucine膜³, poly-γ-benzyl-L-glutamate膜⁴, 그밖에도 hydrogel狀의 poly-γ-methyl-L-glutamate 膜⁵, copoly(γ-benzyl-L-glutamate-L-leucine)膜⁶, polybutadiene과 poly-γ-benzyl-L-glutamate⁷, polybutadiene과 poly-γ-methyl-L-glutamate⁸, polybutadiene과 poly-N^ε-carboboxy-L-lysine⁹의 tri-blockcopolymer膜 等이 있다. polypeptide系膜의 長點은 다른 plastic系膜보다 液體 및 氣體透過性이 優秀하며 人體의 基本構成物質인 蛋白質과 類似構造를 가진다는 點이다. 이런點을 감안할 때 抗血栓性이 要求되는 醫療用人工腎臟透析膜 또는 人工心肺에 使用하는 것이 有利할 수 있다.

本實驗에서는 물의 透過性, 分子量이 다른 水溶性溶質의 分離實驗 및 透過機構 製膜條件等과 抗血栓性에 重要한 因子인 臨界表面張力を 구하고 直接 血液과 作用하여 血栓이 生成되는 時間인 clotting time을 測定하였다.

2. 實驗方法

2-1. 試藥 및 精製

L-글루타민산 : 日本 理化學藥品株式會社製品 (特級試藥)을 微粉碎하여 赤外線燈照射下에서 6時間 가량 減壓乾燥後 使用하였다.

메틸알코올 : 日本 和光純藥工業株式會社製品 (純度 99.5% 以上)의 것을 마그네슘으로 脫水處理後 蒸溜하여 無水로 한다을 使用하였다.

1,2-디클로로에탄 : 日本 和光純藥工業株式會社製品를 진한 黃酸으로 씻고 물로 洗滌한뒤 KOH로 中和後 다시 물로 洗滌하고, CaCl₂로 1次 脫水한 다음 환류하면서 CaH₂로 2次 脫水하고 蒸溜하여 使用하였다.

디옥산 : 日本關東化學株式會社製品 디옥산 500 ml에 진한염산 7ml와 물50ml를 넣고 窒素 통과

下에서 12時間以上 환류시킨 다음 KOH로 1次 脫水한 후 다시 금속 Na으로 2次 脫水하고 蒸溜하여 使用하였다.

트리에틸아민(TEA) : 獨逸 Merck社 製品(特級試藥)을 그대로 使用하였다.

폴리에틸렌글리콜(PEG) 600, 1540, 4000, 6000, 20000 : 日本 和光純藥工業株式會社製品으로 精製없이 使用하였다.

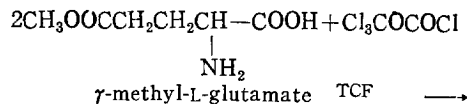
다이소자임 : 日本 Esai 製藥會社製品을 使用하였다.

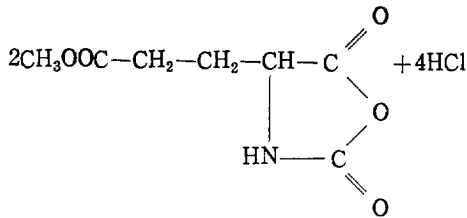
以外の 試藥은 脫水後 使用하였다.

2-2. 重合體 合成

γ-methyl-L-glutamate(γ-MLG)의 合成은 여러가지 方法^{9~12}이 있으나 本實驗에서는 水率面이나 NCA合成을 고려하여 岩月 試¹³等の 方法으로 合成하였다. 粉碎乾燥한 L-글루타민산 50g (0.34 mole)을 진한염산 42cc(0.408mole)를 含有한 메틸알코올 238ml에 加한 후 溶解시켜 40°C에서 2時間동안 常溫放置한 다음 20°C로 유지시킨후 트리에틸아민(TEA) 44.5g(0.442mole)을 滴加하여 γ-MLG 結晶을 析出し킨다. 하룻밤 냉장고에서 放置한후 여과하고 차가운 메틸알코올로 씻은후 真空압건조 한다. mp 183~184°C인 白色鱗片狀結晶을 얻었다(文獻值^{10~13} 184~187°C). 收率은 78%였다. γ-MLG 合成에 있어 γ-MLG·HCl의 脫HCl과 TEA·HCl를 제거하기 위해서 生成한 γ-MLG를 200ml의 脫水한 메틸알코올에 녹인 다음 0°C 以下로 차게하고 6g의 암모니아를 含有한 100ml 메틸알코올을 小量씩 가하여 結晶體를 析出し킨다. 이것을 여과하고 50ml의 메틸알코올을 加한 다음 混合物을 20分동안 환류하여 鹽化암모늄을 제거하고 여과한 후 무수에탄올로 再結晶한다.

γ-MLG N-carboxy anhydride(NCA)는 포스젠 法으로 合成하였다. 反應式은 다음과 같다.





γ -methyl-L-glutamate NCA

γ -MLG NCA의 포스겐 합성법^{9,13-16}에는 비슷한 여러 방법이 있으나 操作이 편리하고 수율도 우수한 것으로 알려진 trichloromethylchloro formate (TCF)¹⁷를 사용하였다. γ -MLG 10g을 精製한 디옥산 50cc에 현탁시켜 40°C로 유지한 뒤 TCF 9.689cc(30% excess)를 31cc의 디옥산에 녹인 용액을 3~5分間에 걸쳐 滴加하고 40~50°C에서 約 30分間 反應하면 투명한 液을 얻는다. 反應物을 40~60°C로 減壓下에서 濃縮하여 약간의 赤褐色을 띠는 油狀物을 얻는다. 이것에 디클로로에탄 31cc를 加하고 60°C로 加熱한 뒤 0°C까지 서서히 冷却하여 結晶을 析出시키고 다시 -20°C로 하룻밤 放置한 다음 glass filter로 여과하여 얻어진 NCA 結晶의 5배 重量으로 디클로로에탄을 加하여 60°C에서 녹인후 앞과 같은 方法으로 NCA 結晶을 精製한다. 수회반복하여 重合低害要因인 유리염소의 含量이 比濁法에 의한 定量으로 0.036% 以下인 매우 순수한 NCA를 얻었다. mp 94°C인 白色鱗片狀의 結晶을 얻었다. (文獻值^{13,16} 94°C~98°C)

2-3. 重合

γ -MLG NCA를 均一系重合溶媒인 디클로로에탄에 3%로 녹여 高重合度開始劑로 알려진 TEA 0.1M 용액으로 A/I를 50으로 조정 실리카겔 튜브를 부착한 삼각플라스크에서 30°C로 3日間 重合하였다. 重合體를 精製하기 위해 메틸알코올에 부어 침전시키면 變性⁹이 일어나 랜덤 용매인 dichloroacetic acid(DCA), trifluoroacetic acid (TFA) 밖에 完全히 녹지 않으므로 重合溶液을 바로 膜製造에 使用하였다.

坂元¹⁸ 등의 粘度式에 의해 구한 平均 分子量은 33,000이었다. 使用한 溶媒는 dichloro acetic acid

이다.

$$[\eta] = 2.24 \times 10^{-3} \times \bar{M}^{0.59} (\text{DCA } 25^\circ\text{C})$$

2-4. 製膜

3% 重合源液을 여과하고 tape로 일정한 두께로 조정된 유리판 위에 流延한 다음 溶媒를 약 1시간 蒸發시킨 다음 常溫에서 물속에 沈漬하여 膜을 分離하였다. 이 膜을 48시간 이상 60°C로 減壓乾燥하여 溶媒를 完全히 증발시켰다. 이렇게 얻은 膜을 Shimadzu社 thicknessmeter로 測定한 結果 두께는 5~20 μm 였다.

2-5. Conformation의 確認

10 μm PMLG膜을 Infrared Spectrometer로 測定한 結果 Fig. 1과 같은 spectrum을 얻었다. 使用한 IR spectrophotometer는 Beckmann Model 18-A였다. Fig. 1에서 보듯이 1,650 cm^{-1} 의 amide I, 1,545 cm^{-1} 의 amide II, 615 cm^{-1} 의 amide V band로 보아 製造한 膜이 α -helix 구조로 되어 있음을 確認¹⁹하였다.

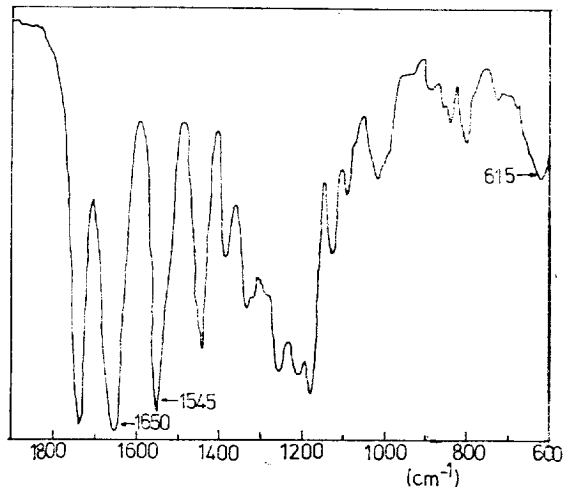


Figure 1. Infrared Spectrum of PMLG Membrane.

2-6. 透過實驗

透過裝置는 前報³와 같은 裝置를 使用하였다. 裝置의 부피는 350ml이고 有效膜面積은 12.6 cm^2 이다. 透過裝置를 항온물중탕기에 넣어 溫度를 조절하여 25°C부터 60°C까지의 water flux를 測

定하였다. 加壓은 窒素가스를 使用하여 1기압부터 4기압의 범위에서 實驗하였고 water flux는 다음과 같은 式으로 膜을 透過한 透過水를 坪量하여 計算하였다.

$$J_w = \frac{\text{(透過量)}(\text{mole})}{\text{(有效膜面積)}(\text{cm}^2) \times \text{(透過時間)}(\text{sec})}$$

2-7. 水溶性 溶質의 分離

Urea, PEG 600, 1,540, 4,000, 6,000, 20,000, lysozyme(分子量 144,000 ± 100)을 水溶性溶質로 分離實驗을 하였다. 透過原液의 濃度는 lysozyme은 0.5%로 나머지는 5%로 하였다. 原液을 透過裝置와 同一한 裝置에 넣고 2기압으로 加壓하여 flux가 定常狀態에 도달했을 때 透過液을 採取하여 濃度를 決定했다. 濃度는 屈折率을 測定하여 얻은 標準曲線으로부터 구하였다. 屈折率은 日本 Erma 光學株式會社의 精密 Abbe refractometer를 使用하였다.

溶質排除率 (R)은 다음式으로 計算하였다.

$$R = \frac{C_s - C_s'}{C_s} \times 100(\%)$$

여기서 C_s 와 C_s' 는 각각 透過原液과 透過液의 濃度이고 原液의 濃度는 分離實驗中 實驗誤差內에서 거의 변하지 않았다.

2-8. 接觸角과 血液凝固時間의 測定

유리판 위에 PMLG 용액을 도포건조하고 60°C에서 감압건조하여 용매를 완전 증발시킨 후 그 위에 少量의 여러 液體를 떨어뜨려 生成된 방울의 높이와 너비로부터 接觸角을 測定하였다. 測定은 最小 5~7회 반복 操作했다. 接觸角은 日本 Erma 光學株式會社의 Model G-1을 使用하였다.

血液凝固時間(C.T)의 測定은 PMLG 溶液을 지름 10mm 길이 70mm의 試驗管 내벽에 도포한 다음 건조하고 60°C에서 감압 건조하여 용매를 완전히 제거한 뒤 36.5°C로 유지한 항온조에서 Lee-White²⁰法으로 測定하였다.

3. 結果 및 考察

3-1. 透水性

PMLG膜을 透過하는 물의 flux J_w (mole/cm²·

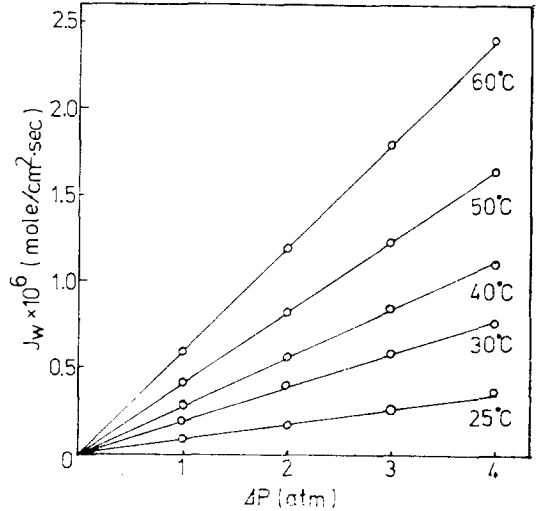


Figure 2. Water flux vs. applied pressure at different temperature through PMLG membrane. Thickness 15μm.

sec)와 壓力 ΔP (atm)와의 關係를 각각의 溫度에 따라 plot하면 Fig. 2와 같다. Water flux는 壓力과 溫度가 증가함에 따라 直線的으로 증가하였다. 이로부터 膜에 대한 壓密化效果는 없는 것으로 간주된다.

Spiegler²¹와 Kedem^{22,23}等의 마찰 model에 의하면 hydraulic water flux J_w 는 壓力구배 $\Delta P/\Delta x$ 에서 아래와 같이 表現된다.

$$J_w = \frac{S_w \cdot C_w \cdot V_w}{f_{wm}} \cdot \frac{\Delta P}{\Delta x} \quad (1)$$

여기서 S_w 는 膜과 溶液에 대한 물의 分配係數이고 C_w 는 인접溶液內의 물의 mole 濃度이며 V_w 는 물의 mole 부피이다. ΔP 는 操作壓力 Δx 는 膜 두께를 表示한다. f_{wm} 은 물과 膜사이의 mole 摩擦係數이다. S_w 는 一定重量의 膜이 受容하는 물의 容積分率로 나타낸 膜의 水和度 H 와 近似的으로 일치한다.

그런데 이 경우에 인접溶液이 純粹한 물이기 때문에 $C_w \cdot V_w = 1$ 이 되며 (1)식은 다음과 같다.

$$J_w = \frac{S_w}{f_{wm}} \cdot \frac{\Delta P}{\Delta x} = K_w \cdot \frac{\Delta P}{\Delta x} \quad (2)$$

여기서 K_w 는 hydraulic permeability이다. (2)식은 膜內의 물의 含量이 적고 어떠한 bulk flow도 일어나지 않을때만 有效하다.

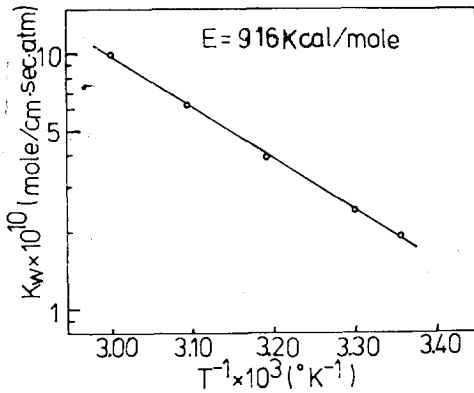


Figure 3. Temperature dependence of hydraulic permeability K_w of water through PMLG membrane.

本實驗에서 水和度 H 의 測定은 充分히 乾燥된 膜과 물로 膨潤된 膜의 重量差를 數回 반복 測定하여 그 平均値를 溶積分率로 나타냈다.

또 Fig. 2로부터 K_w 를 구하여 Arrhenius plot 하면 직선을 얻는데 기울기로부터 活性化 energy 9.16kcal/mole을 얻었다. 이 값은 물의 粘性係數로부터 얻은 결보기 活性化 energy의 값 4kcal/mole²⁴보다 커서 膜内の water flow가 rigid capillary를 통한 粘性흐름이 아니라는 것을 알 수 있다.

Fig. 2로부터 25°C에서의 K_w 값을 구하고 Cellulose系膜, PBLG膜 및 PLL膜의 K_w 값과 비교한 바 PMLG膜은 cellulose diacetate膜보다 약 10배 이상 컸고 cellulose triacetate膜보다는 100배나 컸다. 그리고 PBLG 및 PLL과는 비슷한 값을 나타내고 있다. 이들의 K_w 값은 각각 3.9×10^{-10} 과 2.8×10^{-10} 이며³ diacetyl cellulose와 triacetyl cellulose의 K_w 는 각각 1.59×10^{-11} 과 5.60×10^{-12} 이다²⁵.

이러한 現象은 Fujita²⁶등의 自由容積理論으로 說明할 수 있다. 식(2)에서 K_w 는 f_{wm} 에 대한 $S_w (=H)$ 의 비이다. H 의 값은 실험 범위내의 溫度에서 溫度에 무관하기 때문에 K_w 는 f_{wm} 에 반비례한다고 할 수 있다. 系의 f_{wm} 은 polymer의 粘度和 擴散現象의 경우처럼 系의 自由容積 函數가 된다고 생각할 수 있다. Cohen과 Turnbull²⁷에 의

해 도입된 自由容積式의 適用은 수화도 H 가 어떤 溫度 T 에서 一定할 때 f_{wm} 은 아래식과 같이 나타내진다.

$$f_{wm} = A \exp\{V^*/V_f(H, T)\} \quad (3)$$

여기서 A 는 常數이고 V^* 는 團聚分子 cluster의 臨界容積으로 表示되는 特性値이며 $V_f(H, T)$ 는 溫度 T 에서 水和度 H 인 系의 部分自由容積 (fractional free volume)이다. 溫度依存要素인 물과 膜에 대한 線膨脹係數를 각각 α, β 라 하면 f_{wm} 의 溫度依存은 다음과 같다.

$$\frac{1}{\ln[f_{wm}(H, T_r)/f_{wm}(H, T)]} = \frac{1}{V^*} [V_f(H, T_r) + \frac{V_f^2(H, T_r)}{\alpha H + \beta(1-H)} \cdot \frac{1}{(T-T_r)}] \quad (4)$$

여기서 T_r 는 reference temperature이다. $f_{wm}(H, T_r)$ 와 $f_{wm}(H, T)$ 는 K_w 가 f_{wm} 에 反比例하기 때문에 각각에 $K_w(H, T)$ 와 $K_w(H, T_r)$ 을 代入하면 $1/\ln[f_{wm}(H, T_r)/f_{wm}(H, T)]$ 와 $1/(T-T_r)$ 사이에 Fig. 4와 같은 直線關係가 成立하여 기울기에 $\alpha(2.4 \times 10^{-4}/\text{deg})^{28}$, $\beta(7.1 \times 10^{-5}/\text{deg})^2$ 를 代入하면 $V_f(H, T_r)$, V^* 를 구할 수 있다. 臨界自由容積 V^* 는 側鎖의 크기가 比較的 큰 PMLG가 PLL, cellulose diacetate, cellulose triacetate膜보다 큰값을 나타내고 있는 반면 $V_f(H, 25)$ 는 상대적으로 작는데 이런 結果는 PMLG膜이 cellulose acetate系膜보다 水和도는 적어도 比較的 큰 물 cluster을 透過시킬 수 있어 K_w 가 더 큰 사실을 說明해 준다.

PMLG膜의 測定값은 다음과 같다.

K_w (at 25°C)	H	E (kcal/mol)	$V_f(H, 25)$	V^*
1.91×10^{-10}	0.062	9.16	0.016	0.2667

3-2. 水溶性溶質의 分離

PMLG膜의 水溶性溶質에 대한 排除率을 Table I에 나타내었다. 操作壓力은 2atm이고 操作溫度는 37°C 溶媒蒸發溫度는 60°C로 熟處理는 하지 않았다.

Table I에서 보는 바와 같이 分離溶質의 分子量이 증가하면 排除率이 증가하는 一般的인 傾向을 나타내는데 分子量이 20,000以上일 때의 排除

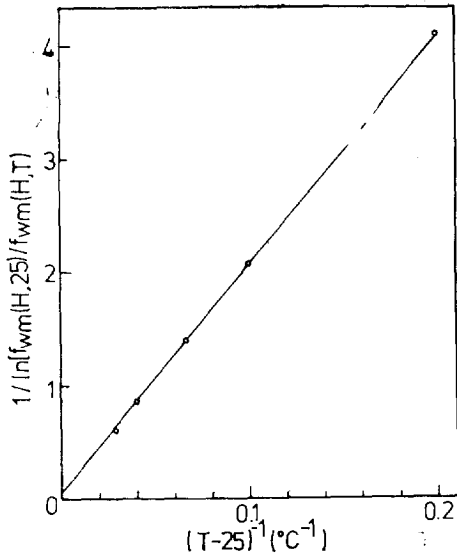


Figure 4. Relationship between $1/\ln[f_{wm}(H, T_r)/f_{wm}(H, T)]$ and $1/(T, 25)$ for water permeation through PMLG membrane.

Table I. Separation of water soluble solutes through poly- γ -methyl-L-glutamate membrane.

溶 質	分 子 量	Rjection (%)
Urea	60.06	4
PEG 600	600	10.1
PEG 1,540	1,540	54.2
PEG 4,000	4,000	60.4
PEG 6,000	6,000	68
Lysozyme	14,400±100	75
PEG 20,000	20,000	80.4

率이 우수함을 예상할 수 있다. 또 操作壓力에 따른 溶質排除率의 변화를 볼 수 없었는데 이것은 低壓操作으로 壓密化效果가 없기 때문인 것으로 생각된다.

3-3. 膜特性

3-3-1. 溶媒蒸發溫度

유리관위에 高分子溶液을 流延하여 30~70°C 범위의 온도에서 製膜할 때 各膜의 溶媒蒸發溫度에 따른 flux와 排除率을 Fig. 5에 나타내었다.

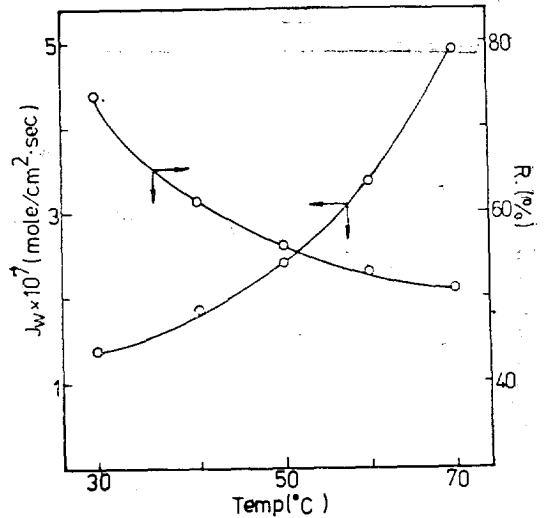


Figure 5. Effect of solvent evaporation temperature on membrane characteristics. Conditions of measurement; 37°C, 15 μ m, 5% PEG 1,540, 2atm.

溶媒蒸發溫度가 80°C以上일 때는 용매인 디클로로에탄의 끓는 점에 가까워 均一한 膜을 얻을 수 없었다.

溶媒蒸發溫度에 따라 flux는 증가하나 전반적으로 排除率은 감소하는 傾向을 보인다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 50~60°C에서 製膜할 때 flux와 溶質排除率을 最大로 할 수 있음을 알았다.

3-3-2. 熱處理效果와 膜두께

PMLG膜을 一定한 溫度로 유지시킨 항온중탕에서 2時間以上 熱處理했을 때 膜特性에 미치는 영향을 Fig. 6에 나타내었다. 熱處理溫度가 60°C以上에서 flux는 별 변화가 없으나 溶質排除率은 급격히 감소한다. 이는 cellulose acetate膜과는 反對傾向을 나타내고 PBLG나 PLL膜과는 약간 다른 傾向을 보여준다. 이것은 α -helix들 사이의 側鎖間隔이 벌어져 cellulose acetate膜과는 反對性質을 나타내는 것으로 보여지며 熱處理溫度가 증가하면 溶質排除率이 다른 polypeptide膜(PBLG膜, PLL膜)보다 비교적 더 감소하는 傾向을 보여주고 있는데 이것은 側鎖의 特性으로부터 오는 結果로 여겨지는 것으로 더 구체적인 研究가 수행되어야 할 것으로 보여진다.

Fig. 7은 두께가 5 μ m부터 20 μ m 사이에 있는

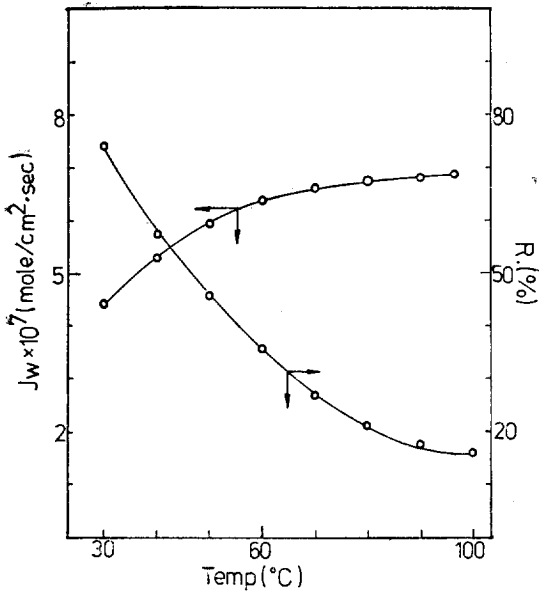


Figure 6. Effect of annealing temperature on membrane characteristics. Condition of measuring membrane performance: 37°C, 5% PEG 1,540, 2atm.

膜的 flux와 排除率을 調査한 結果이다. 膜두께가 증가함에 따라 flux는 줄어드는 一般的變化를 보여주고 있으나 溶質排除率은 20 μ m 以上부터는 별로 커지지 않을 것으로 여겨진다.

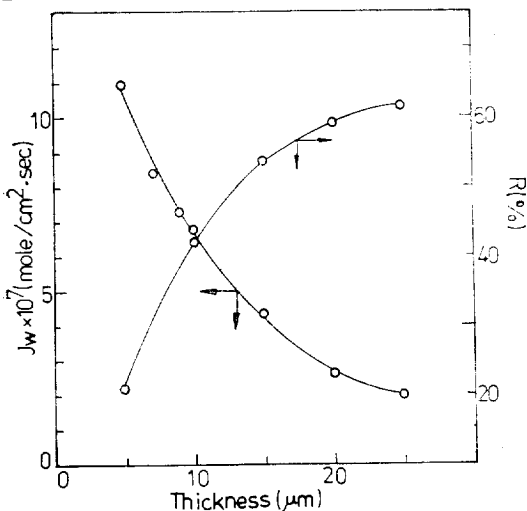


Figure 7. Effect of membrane thickness on membrane characteristics. Conditions of measuring membrane performance: 37°C, 5% PEG 1,540, 2atm.

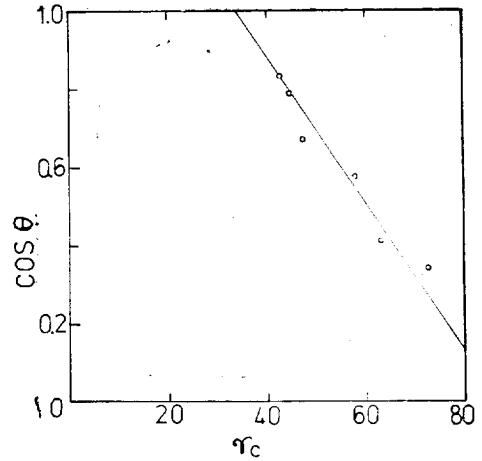


Figure 8. Zisman plot of PMLG membrane.

3-4. 表面張力과 抗血栓性

3-4-1. 臨界表面張力

接觸角을 測定하여 臨界表面張力을 구하는 方法은 Zisman²⁹等에 의해 開發되었다. PMLG 表面과 물, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 글리세린, 폼아마이드 및 아닐린 등의 液體와의 接觸角 θ 를 測定하고 $\cos \theta$ 와 위 液體들의 表面張力을 plot하여 Fig. 8과 같은 直線을 얻었다. 여기서 $\cos \theta$ 값을 $\cos \theta = 1$ 까지 外插하여 臨界表面張力 34dyne/cm를 求했다. 이 값은 Baier³⁰等의 研究結果 血液適合性이 좋은 材質의 臨界表面張力인 20~30dyne/cm의 範圍에 들지 않고 있다.

3-4-2. 血液凝固時間

Lee-White法에 의한 血液凝固時間을 測定하여 血液適合性을 檢討하였다. Lee-White法은 *in vitro*로 標準的인 抗血栓性試驗法의 하나이다. PMLG를 塗布하지 않은 試驗管의 凝固時間은 9.5分였으나 塗布한 試驗管內의 凝固時間은 28.5分였다.

이와같은 時間은 前報³¹의 copolyptide보다 全般的으로 긴 時間이나 疎水性인 側鎖를 갖는 leucine이 多量 含有된 copolyptide보다는 凝固時間이 짧다. Lyman³¹은 疎水性 材料가 抗血栓性이 있다고 하는데 PMLG膜은 側鎖의 methyl-ester의 carbonyl基가 水素結合能力을 가지고 있기 때문에 親水性에 가까워 抗血栓性이 줄어드는

것으로 여겨진다.

4. 結 論

以上の 結果를 綜合해 보면, 다음과 같은 結論을 얻을 수 있다.

1. PMLG膜을 통한 물의 透過는 α -helix들 사이의 側鎖領域에서 일어난다 할 수 있으며

2. PMLG膜의 hydraulic permeability K_w 로부터 구한 活性化 energy 값으로부터 膜內에서의 물의 흐름이 毛細管을 통한 粘性흐름이 아니라는 것을 示唆하며,

3. 水溶性溶質의 分離에 있어서 一定分子量(약 20,000 以上)에서는 거의 完全한 分離가 이뤄질 가능성을 보여주었고,

4. PMLG膜의 製膜條件은 溶媒蒸發溫度와 熱處理溫度가 50~60°C일때, 膜두께는 15 μ m 정도 일 때 分離 및 透過가 좋았다.

5. 抗血栓性은 아주 좋은 편은 아니나 一般高分子를 보다는 우수한 편이다. 疎水性基를 가진 아미노산과 共重合하면 보다 抗血栓性이 큰 分離膜을 만들 수 있을 것으로 보여지므로 의료용 分離膜으로서의 사용 가능성이 있다.

引 用 文 獻

1. N. Minoura, Y. Fujiwara, and T. Nakagawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 1593(1978)
2. A. Takizawa, T. Taniguchi, I. Yamamuro, T. Tsujita, T. Nakagawa and N. Minoura, *J. Macromol., Sci., Phys.*, **B13**(2), 203(1977)
3. K.Y. Kim and Y.M. Lee, *Polymer(Korea)*, **3**, 260(1979)
4. K.Y. Kim, Y.M. Lee and J.H. Ko, *Polymer(Korea)*, **4**, 499(1980)
5. E. Klein, P.D. May, J.K. Smith and N. Legar, *Biopolymer*, **10**, 647(1971)
6. K.Y. Kim and J.H. Ko, *Polymer(Korea)*, **5**, 44(1981)
7. A. Nakajawa, K. Kugo and T. Hayashi, *Polym. J.*, **11**, No.12, 995(1979)
8. A. Nakajima, Reprint of 1st Korea-Japan, Joint Symposium on Polym. Sci. and Tech. Oct. 23-24(1979) p.11.
9. 藤本康夫 編著 “ポリアミノ酸” 講談社, 1974
10. 赤堀四郎, 成田耕造, 日化, **74**, 829(1953)
11. M. Bergman, L. Zervas, L. Sultzman, *Ber* **66**, 1288(1933)
12. 田中正生, 貴志光公佳, 木下祝郎, 農化, **34**, 782(1960)
13. 岩月誠, 森茂郎, 櫻井節二, 高分子化學, **28**, No. 318, 800(1971)
14. A.C. Farthing, *J. Chem. Soc.*, 3213(1950)
15. R.B. Woodward and C.H. Schram, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1551(1947)
16. S. Sugai, K. Kamashima, S. Makino and J. Noguchi, *J. Polym. Sci.*, A-2, **4**, 183(1966)
17. 保士ヶ谷化學 株式會社 Catalog.
18. 坂元降一, 岡本有子, 第19回 高分子學會年次大會講演要旨集, p.382(1970)
19. N. Minoura, T. Nakagawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 2729(1979)
20. R.I. Lee and P.D. White, *Am. J. Med. Sci.*, **145**, 495(1913)
21. K.S. Spiegler, *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 1508(1958)
22. K.S. Spiegler and O. Kedem, *Desalination*, **1**, 311(1966)
23. O. Kedem and A. Katchalsky, *J. Gen. Physiol.*, **1**, 311(1966)
24. R.A. Horne, *Water and Aqueous Solutions*, Wiley, New York, 1972
25. M. Kawaguchi, T. Taniguchi, K. Tochigi and A. Takizawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 2515(1975)
26. H. Fujita, *Diffusion in Polymer*, J. Crank and G.S. Park, Eds., Academic Press, New York, 1968
27. M.H. Cohen and D. Turnbull, *J. Chem. Phys.*, **31**, 1164(1959)

28. C.D. Hodgman, R.C. Weast, and M.S. Selly, Ed., *Handbook of Chemistry and Physics*, The Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, 1960
29. H. W. Fox, W.A. Zisman, *J. Colloid. Sci.*, 7, 109(1952)
30. R.E. Baier, *Bull. NY Acad. Med.*, 48, 257 (1972)
31. D.J. Lyman, *Ann. NY Acad. Sci.*, 146, 113 (1968)