

Crown Ether化 Poly(vinyl alcohol) 膜中の 塩의 透過 Salt Transport in Crown-Etherized Poly(vinyl alcohol) Membrane

金 在 汶*

緒 言

1967年 Pedersen¹이 大環狀 polyether 를 合成 하여 이것을 “crown compound”라 命名한 以來, 많은 研究者에 依해 興味있는 對象이 되어 그 化學은 눈부신 發展을 하게 되었고, 그 應用分野도 더욱더 廣範圍해져가고 있다.^{2~11}

本稿에서는 本人等^{12~14}이 發表한 crown ether 化 poly(vinyl alcohol)(PVA) 膜中の 塩의 透過에 對하여 紹介하고, 膜中の ion의 擴散과 cation 과 crown ether와의 固有의 結合을 考慮하여 定量的으로 解釋해 보고자 한다.

膜의 種類와 特性

本 實驗에 使用한 膜의 種類와 特性은 다음 Table 1과 같다.

Alkali 金屬鹽의 透過

透過實驗 Fig.1에 보인 擴散cell을 使用하였다. 實驗開始에서 時間 t後의 流出側 濃度 $C_1(t)$ 는 供給側 C_0 의 2%以下가 되는 範圍에서 測定하였다. 이 條件에서는 濃度差는 $\Delta C = C_0 - C_2(t) \approx C_0$ 로 一定值로 간주할 수가 있다.

溶質의 流束 J_s 는 時間 t에 있어서의 流出液

Table 1. Membrane Characteristics

Membrane	Crown polymer content		Crosslinking ^{**3} time (min)	Density (g/cm ³)	Water content (g/g)
	$\frac{PC^{*1} \text{ soln.}}{PVA^{*2} \text{ soln.}}$ (ml/ml)	$\frac{PC}{PVA}$ (g/g)			
PC(10)-1	1 / 3	0.28	10	1.13	0.681
PC(10)-2	1 / 1	0.83	10	1.14	0.722
PC(120)-1	1 / 3	0.28	120	1.31	0.224
PC(120)-2	1 / 1	0.83	120	1.23	0.223
PVA(10)		0	10	1.12	0.553
PVA(30)		0	30	1.13	0.367
PVA(60)		0	60	1.19	0.261
PVA(120)		0	120	1.20	0.214

* 1 Conc. of PC soln. : 2g/(DMF 20ml+H₂O 20ml), PC : P₁₈C₆

* 2 Conc. of PVA soln. : 36g/(DMF 250ml+H₂O 350ml)

* 3 Fomaldehyde(35%)

* 전남대학교 공과대학 고분자공학과(Jai-Moon Kim, Dept of Polymer Engineering, College of Engineering) Chonnam National University, Kwangju 505, Korea)

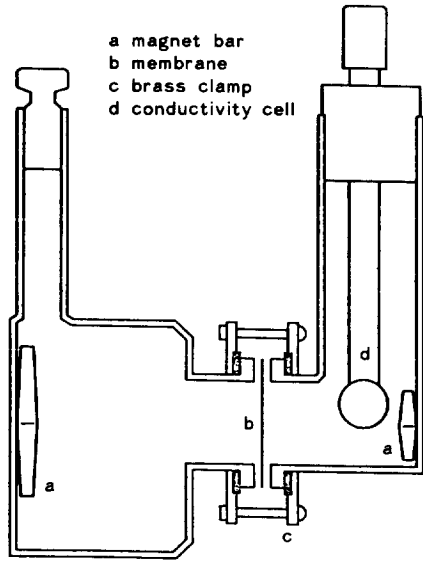


Fig. 1. Two-compartment diffusion cell.

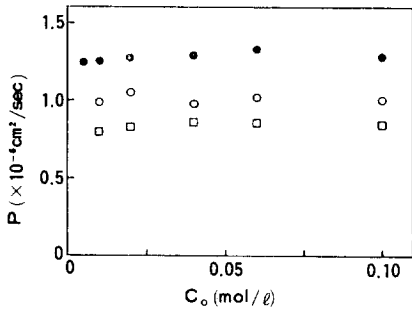


Fig. 2. Plots of P of alkali chloride vs. C_0 for PVA (10).

□ ; LiCl, ○ ; NaCl, ● ; CsCl

側の總 mol 數를 $M(t)$ 라 하면 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$J_s = \frac{1}{A} \frac{dM(t)}{dt}$$

A : 膜面積

$\frac{dM(t)}{dt}$: t 와 $C_2(t)$ 와의 plot 에서의 直線의 기울기에서 算出한다.

또 定常狀態에서 J_s 는 Fick의 第一法則에 따라서 膜厚 ℓ 을 使用하면

$$J_s = P \frac{\Delta C}{\ell} \cong P \frac{C_0}{\ell}$$

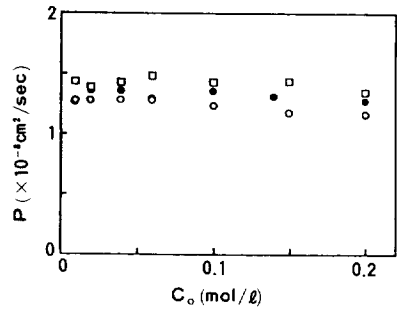


Fig. 3. Plots of P of alkali chloride vs. C_0 for PVA (120).

□ ; LiCl, ○ ; NaCl, ● ; CsCl

透過係數 P는

$$P = \frac{\ell}{C_0 A} \frac{dM(t)}{dt}$$

로 求할 수 있다.

Fig. 2~3은 PVA (10), PVA (120)膜을 使用하여 3種의 alkali金屬鹽(LiCl, NaCl, CsCl)의 透過實驗에서 求한 結果이다.

PVA (10)膜의 含水率은 PVA (120)膜의 約 3倍인데 透過係數는 約 100倍로 各各 相異하다. 實驗範圍內에서 PVA (10), PVA (30)膜의 透過係數는 供給側鹽濃度에 相關없이 거의 一定值이나 PVA (60), PVA (120)膜에서는 0.1(mol/l) 以上の 高濃度에서 透過係數가 僅少하게 低下한다.

● Fig. 4~5는 PC (10)-1, PC (120)-1 膜에 對하여 alkali金屬鹽의 透過係數의 濃度依存性을 보인 것이다. 어느 것이나 低濃度일수록 透過係數는 적이고 濃도가 높을수록 一定值에 도달하는 傾向을 보인다.

PC (10)-1 膜에서는 0.01(mol/l) 以下에서, PC (10)-2, PC (120)-1, PC (120)-2 膜에서는 各各 0.02(mol/l), 0.06(mol/l), 0.10(mol/l) 以下에서 透過係數가 低下한다. 透過係數의 크기는 PC (10)-2 > PC (10)-1 > PVA (10) > PVA (30) > PVA (60) > PC (120)-2 > PC (120)-1 > PVA (120)의 順序로, PC (120)-2, PC (120)-1의 順序를 除外하면 膜의 含水率의 크기의 順序와 一致한다.

吸着實驗 膨潤時 0.1~0.2g의 膜 小片을 既知濃度의 溶液에 一 夜間 浸漬한 後 濾紙로 膜表面의 水滴을 充分히 除去하고 50ml의 cock 付 sample 管에 넣은 蒸溜水中에 一 夜間 脱着시켰다. 濃度決定은 電導度測定에 依하여 行하였으며 溫度는 water bath 中에서 25°C ± 0.05°C로 control 하였다.

分配係數 k는 膜中의 濃度 \bar{C} 와 外浴의 濃度 C

의 鹽濃度의 比로 定義하였다.

$$k = \frac{\bar{C} \text{ (mol/膨潤膜厚 } \ell \text{)}}{C \text{ (mol/} \ell \text{)}}$$

Fig. 6은 PVA(10), PC(10)-1 膜에 對하여 alkali金屬鹽의 吸着等溫線을 그린 것이다. 實驗 誤差內에서 graph는 原點을 通하는 直線이 되고 分配係數 k는 濃度에 依存하지 않고 一定하였다. 또 다른 膜의 경우도 分配型의 吸着舉動을 보였다.

Table 2에 各膜에 對한 鹽의 分配係數를 보였다.

모든 膜에서 LiCl의 分配가 가장 크고 NaCl, KCl, CsCl은 거의 같다.

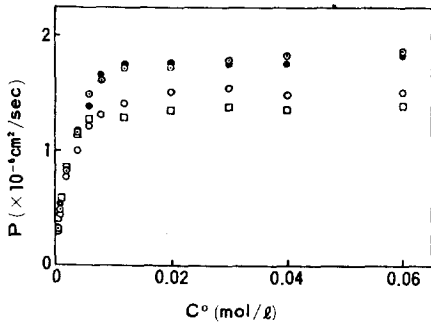


Fig. 4. Plots of P of alkali chloride vs. C_0 for PC (10)-1.

□; LiCl, ○; NaCl, ●; CsCl, ⊙; KCl

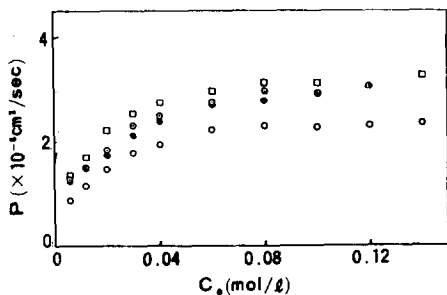


Fig. 5. Plots of P of alkali chloride vs. C_0 for PC (120)-1.

□; LiCl, ○; NaCl, ●; CsCl, ⊙; KCl

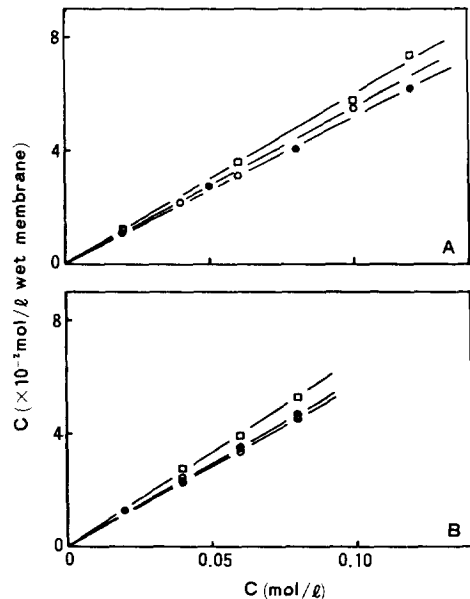


Fig. 6. Sorption isotherms of alkali chloride for PVA (10) (A) and PC(10)-1 (B)

□; LiCl, ○; NaCl, ⊙; KCl, ●; CsCl

Table 2. Distribution Coefficient k

Solute	Membrane							
	PVA(10)	PVA(30)	PVA(60)	PVA(120)	PC(10)-1	PC(10)-2	PC(120)-1	PC(120)-2
LiCl	0.598	0.325	0.222	0.153	0.663	-	0.118	-
NaCl	0.544	0.298	0.176	0.118	0.567	0.622	0.095	0.103
KCl	-	-	-	-	0.567	0.617	0.097	0.101
CsCl	0.516	0.276	0.173	0.125	0.586	0.638	0.106	0.105

考 察

PC (10)-1, PC (10)-2, PC (120)-1, PC (120)-2 膜의 透過實驗의 結果 (Fig. 4~5) 의 共通點은 低濃度에서 透過係數가 低下하고 있다는 것이다. 이와 같은 現象은 benzo-15-crown-5 를 側鎖로 갖는 PVA 膜의 透過實驗의 結果도 같은 것으로 PVA 膜의 透過係數는 濃度에 依存하지 않고 一定 (Fig. 2~3) 한데 PC 膜의 이와 같은 低下는 膜中의 crown ether와 鹽과의 相互作用에 依한 것이다. 한便 吸着實驗에서 膜中에의 鹽의 吸着은 分配型이 되는 結果가 얻어졌으므로 (Fig. 6), Fig. 2~5 에서 볼 수 있는 透過係數의 變化는 그대로 膜中濃度에 對한 겉보기擴散係數의 依存으로 볼 수가 있다. 擴散係數가 低濃度에서 적게 되는 것은 crown ether에 結合한 cation이 不動化되어 擴散에 寄與하지 않는 것이 原因으로 생각되어진다. 즉 膜中에는 crown ether에 結合되어 움직일 수 없는 cation과 遊離된 cation이 存在하고 cation의 總濃度가 낮게 되면 結合한 cation의 分率이 높게 되어, 濃度기울기를 주는 有效한 濃度の 減少에서 겉보기擴散係數는 적게 되는 것으로 看做할 수가 있다. 이와 같은 생각을 基礎로 하여 流束의 式을 誘導하여 定量的인 取扱을 行하기 爲하여 다음 假定을 한다.

(i) cation과 crown ether site와의 結合平衡은 膜中 全領域에서 成立하고 結合常數는 濃度에 依存하지 않고 一定하다.

(ii) 結合平衡의 速度常數는 遊離ion의 擴散係數보다 充分히 크고, 結合cation은 ion의 流束에 寄與하지 않는다.

(iii) 遊離ion의 擴散係數는 一定하다.

(iv) 膜中의 鹽濃度는 稀薄하므로 活量과 같은 것으로 看做한다.

以上에서 膜中의 任意的 點에 있어서의 流束 J 는 一價一價型鹽에서는 各ion에 對하여 Nernst-Planck의 式에서 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\begin{aligned}
 J_+ &= -D_+ \left(\frac{d\bar{C}_+}{dx} + \bar{C}_+ \frac{F}{RT} \frac{d\phi}{dx} \right) \\
 &= -D_+ \left(\frac{d\bar{C}_r}{dx} + \bar{C}_r \frac{F}{RT} \frac{d\phi}{dx} \right) \quad (1)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 J_- &= -D_- \left(\frac{d\bar{C}_-}{dx} - \bar{C}_- \frac{F}{RT} \frac{d\phi}{dx} \right) \\
 &= -D_- \left(\frac{d\bar{C}}{dx} - \bar{C} \frac{F}{RT} \frac{d\phi}{dx} \right) \quad (2)
 \end{aligned}$$

여기서 \bar{C}_+, \bar{C}_- : 擴散에 寄與하는 cation, anion 濃度 (mol/l)

\bar{C}_r : 遊離cation의 濃度 (mol/l)

\bar{C} : 全鹽濃度 (mol/l)

ϕ ; electric potential

膜中에서의 crown ether와 cation의 結合平衡은 다음 (3)式으로 表示된다.

$$\bar{C}_r + S \rightleftharpoons X, \quad K = \frac{X}{\bar{C}_r \cdot S} \quad (3)$$

여기서 K ; 結合常數 (l/mol)

S ; 비어있는 crown ether site 濃度 (mol/l)

X ; cation으로 占有된 crown ether site 濃度 (mol/l)

S_0 ; 有效한 全crown ether site 濃度 (mol/l)

膜中濃度 (mol/l)는 膨潤膜을 base로 하여 取하였으므로 mol/膨潤膜厚 l 을 意味한다. 여기서 다음 (4), (5)式이 成立함으로

$$S_0 = S + X \quad (4)$$

$$\bar{C} = \bar{C}_r + X \quad (5)$$

(3), (4), (5)式에서 \bar{C}_r 는 \bar{C} 의 函數가 된다.

$$\begin{aligned}
 \bar{C}_r &= \frac{1}{2} \left(\bar{C} - S_0 - \frac{1}{K} + \sqrt{(\bar{C} - S_0 - \frac{1}{K})^2 + \frac{4\bar{C}}{K}} \right) \\
 &= f(\bar{C}) \quad (6)
 \end{aligned}$$

(6)式에서 다음 關係式이 얻어진다.

$$\begin{aligned}
 \frac{d\bar{C}_r}{d\bar{C}} &= \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\bar{C} - S_0 + \frac{1}{K}}{\sqrt{(\bar{C} - S_0 - \frac{1}{K})^2 + \frac{4\bar{C}}{K}}} \right) \\
 &= f'(\bar{C}) \quad (7)
 \end{aligned}$$

$$\frac{d\bar{C}_r}{dx} = \frac{d\bar{C}_r}{d\bar{C}} \cdot \frac{d\bar{C}}{dx} = f'(\bar{C}) \frac{d\bar{C}}{dx} \quad (8)$$

(6), (8)式을 (1)式에 代入하면

$$J_+ = -D_+ \left(f'(\bar{C}) \frac{d\bar{C}}{dx} + \frac{F}{RT} f(\bar{C}) \frac{d\phi}{dx} \right) \quad (9)$$

電氣的中性的 條件에서 J_+, J_- 는 서로 같고 (2),

(9) 式에서 (10) 式이 얻어진다.

$$\frac{F}{RT} \frac{d\phi}{dx} = \frac{D_- - D_+ f'(\bar{C})}{D_+ f(\bar{C}) + D_- \bar{C}} \cdot \frac{d\bar{C}}{dx} \quad (10)$$

(10) 式을 (2) 式 또는 (9) 式에 代入하면 塩의 流束 J_s 는

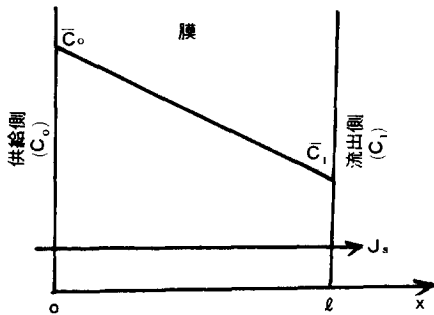
$$J_s = J_+ = J_- = -D_+ \frac{f'(\bar{C}) \cdot \bar{C} + f(\bar{C})}{\alpha f(\bar{C}) + \bar{C}} \frac{d\bar{C}}{dx} \\ = -D^*(\bar{C}) \frac{d\bar{C}}{dx} \quad (11)$$

(但 $\alpha = D_+ / D_-$)

로 表示할 수 있다.

以上과 같이 誘導한 微分擴散係數 $D^*(\bar{C})$ 는 積分擴散係數와 式 (12) 에 依하여 關聯되어 있다.

$$D(\bar{C}) = -\frac{1}{\bar{C}_0 - \bar{C}_l} \int_{\bar{C}_0}^{\bar{C}_l} D^*(\bar{C}) d\bar{C} \quad (12)$$



\bar{C}_0 ; 高濃度側의 塩濃度 (mol/l)

\bar{C}_l ; 低濃度側의 塩濃度 (mol/l)

透過實驗의 實驗條件에서는 $\bar{C}_0 \gg \bar{C}_l, \bar{C}_l \approx 0$ 로 볼 수 있음으로

$$D(\bar{C}_0) = -\frac{1}{\bar{C}_0} \int_{\bar{C}_0}^0 D^*(\bar{C}) d\bar{C} \quad (13)$$

實驗에서 얻은 透過係數 P 와 分配係數 k 에서 求한 겔보기擴散係數 $D (= P/k)$ 는 (13) 式의 積分擴散係數 $D(\bar{C}_0)$ 에 相當하다.

여기서

$$\lim_{\bar{C}_0 \rightarrow \infty} D(\bar{C}_0) = \frac{2D_+ D_-}{D_+ + D_-} \quad (14)$$

$$\lim_{\bar{C}_0 \rightarrow 0} D(\bar{C}_0) = D^*(0) = \frac{2D_+}{S_0 K + \alpha + 1} \quad (15)$$

즉 膜中濃度가 높게 되면 結合한 cation 의 分率이 아주 적게되므로 相互作用이 없는 것으로

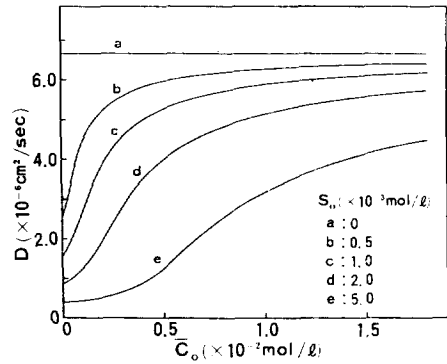


Fig. 7. Theoretical curves for D vs. \bar{C}_0 . curves were drawn by eq.(13) with $D_+ = 5 \times 10^{-6}$ (cm²/sec) $\alpha = 0.5, K = 5000$ (l/mol), and $S_0 = \text{variable}$

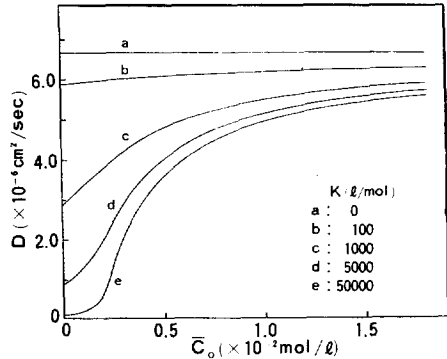


Fig. 8. Theoretical curves for D vs. \bar{C}_0 . curves were drawn by eq.(13) with $D_+ = 5 \times 10^{-6}$ (cm²/sec), $\alpha = 0.5, S_0 = 2.0 \times 10^{-3}$ (mol/l), and $K = \text{variable}$.

하여 誘導한다. (1), (2) 式의 解와 一致한다. 또 (14) 式을 (15) 式으로 나누면 擴散係數 $D(\bar{C}_0)$ 의 濃度變化는 最大 $\frac{S_0 K + \alpha + 1}{\alpha + 1}$ 倍로 된다.

以上의 式中에서 未知의 parameter 는 S_0, K, D_+, α 이나 $D(\bar{C}_0)$ 의 濃度變化에 크게 寄與하는 S_0, K 에 對한 依存性을 (13) 式을 數值積分하여 Fig. 7~8 에 表示했다. graph 가 上昇하기 시작하는 濃度는 S_0 에, 거기에서의 變化의 比率은 K 에 依存한다.

PVA膜에 對한 \bar{C}_0 對 D 의 plot를 Fig.9에 表

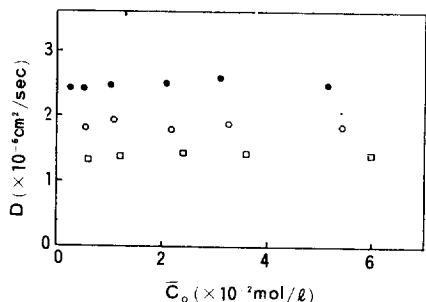


Fig. 9. Plots of D vs. \bar{C}_0 for PVA(10)

□ ; LiCl, ○ ; NaCl, ● ; CsCl

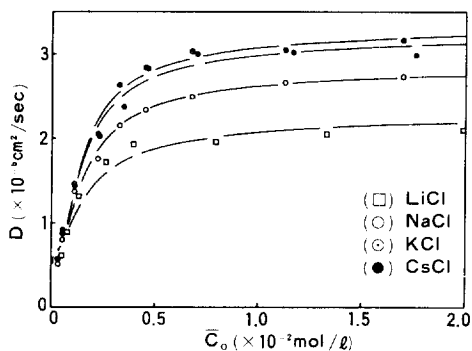


Fig. 10. Plots of D vs. \bar{C}_0 for PC(10)-1

curves were drawn by eq.(13) with parameters given in Table 3.

示했다. 3 種의 alkali金屬鹽의 擴散係數의 크기의 順序는 $D_{CsCl} > D_{NaCl} > D_{LiCl}$, 로, 水中에서의 擴散係數의 크기의 順序와 一致하였다. 그러나 含水率의 低下와 더불어 各 鹽間에서의 擴散係數의 값의 差는 적게 되는 傾向을 보였다.

Fig. 10은 PC(10)-1 膜에 對한 \bar{C}_0 對 D 의 plot 를 行한 結果를 보인 것이다. 使用한 parameter 의 값을 Table 3에 表示하였다.

Table 3 中의 擴散係數는 (14) 式의 값이고 anion 이 같은 鹽에서는 D_- 는 cation 에 依存하지 않는 一定值로 하였다. 膜中의 擴散係數의 相對值가 水中의 값과 相異한 것은 遊離cation 의 擴散係數比 (D_{Na^+}/D_{Cs^+} , D_{Li^+}/D_{Na^+} 등)가 水中과 相異하기 때문이라고 생각된다. 같은 膜에서는 한 個의 鹽의 $\alpha (=D_+/D_-)$ 를 定하면 다른 3 個의 鹽에 對해서 擴散係數의 比 (D_{NaCl}/D_{CsCl} , D_{LiCl}/D_{NaCl}

Table 3. Parameters for the Calculation of eq. (13)

Membrane	S_0 (mol/l)	Solute	$\alpha (=D_+/D_-)$	D (cm^2/sec)	K (l/mol)
PC(10)-1	0.9×10^{-3}	LiCl	0.47	2.33×10^{-6}	5200
		NaCl	0.66	2.90×10^{-6}	8800
		KCl	0.85	3.36×10^{-6}	12000
		CsCl	0.81	3.27×10^{-6}	11000
PC(10)-2	2.0×10^{-3}	NaCl	0.66	2.81×10^{-6}	4000
		KCl	0.91	3.36×10^{-6}	4800
		CsCl	0.85	3.24×10^{-6}	5100
		PC(120)-1	1.0×10^{-3}	LiCl	0.74
NaCl	0.66			2.71×10^{-7}	5500
KCl	0.94			3.30×10^{-7}	6300
		CsCl	0.76	2.95×10^{-7}	6500
		PC(120)-2	2.1×10^{-3}	NaCl	0.66
KCl	0.95			4.10×10^{-7}	2700
		CsCl	0.88	3.93×10^{-7}	2800
		PVA(10)		LiCl	0.42
NaCl	0.66			1.85×10^{-4}	
CsCl	1.08			2.42×10^{-4}	
PVA(30)		LiCl	0.56	6.28×10^{-7}	
		NaCl	0.66	6.94×10^{-7}	
		CsCl	1.06	8.97×10^{-7}	
PVA(60)		LiCl	0.51	2.25×10^{-7}	
		NaCl	0.66	2.65×10^{-7}	
		CsCl	1.01	3.35×10^{-7}	
PVA(120)		LiCl	0.53	9.41×10^{-8}	
		NaCl	0.66	1.08×10^{-7}	
		CsCl	0.67	1.09×10^{-7}	
Water		LiCl	0.51	1.37×10^{-5}	
		NaCl	0.66	1.61×10^{-5}	
		KCl	0.97	1.99×10^{-5}	
		CsCl	1.00	2.04×10^{-5}	

등)의 實驗值를 充足시킬 수 있는 α 의 값을 求할 수가 있다. α 를 實驗的으로 求하기 爲해서는 cation 과 anion 의 自己擴散係數를 測定하든가, 膜 電位差에서 ion 의 輸率을 決定할 必要가 있으나 여기서는 鹽排除率 5~98%를 보이는 數種의 非 對稱 cellulose acetate 膜中의 ion 의 輸率을 Kinjo 등¹⁶이 報告한 것에 準하여 모든 膜中에서 NaCl 의 α 는 無限稀釋時의 水中의 α 값 $D_{Na^+}/D_{Cl^-} = 0.66$ ¹⁷에 같은 것으로 하여 다른 鹽의 α 를 算出

하는 基準으로 하였다.

膜中の crown ether 의 濃度는 PC(10)-1, PC(120)-1 膜에서 約 0.1(mol/l) 였다. 使用한 S_0 는 PC(10)-1, PC(120)-1 膜에서 各各 0.9×10^{-3} (mol/l), 1.0×10^{-3} (mol/l) 로 約 1/100 의 값으로 膜中の crown ether 는 아주 僅少하게만 結合site 로써 寄與하고 있다. 이와 같은 事實은 15-crown-5 膜의 S_0 의 경우도 같다. 膜中の crown ether 는 acetal 化에 依하여 polymer matrix 中에 갇싸여져서 結合에 有效한 site 가 현저하게 감소하는 것으로 생각되어진다.

PC(120)-1, PC(120)-2 膜에서 製膜時의 crown polymer 溶液의 混合比는 各各 0.25, 0.50 인데 Table 3 의 S_0 의 값 1.0×10^{-3} (mol/l), 2.1×10^{-3} (mol/l) 에 잘 反映되어 있다.

本 研究 結果에서 K 의 값은 $10^3 \sim 10^4$ 의 order 로, 含水率이 높은 膜일수록 K 의 값은 크다.

脫水和에 要하는 energy ΔG_D 는 含水率의 低下와 더불어 減少한다. 脫水和에 依하여 cation 에서 떨어진 水分子는 crown 環中の 酸素原子 또는 PVA 의 OH 基와 再次 水和하게 된다. Table 1 을 보면 PC(10)-1 膜의 含水率은 約 70% 로 PC(120)-1 膜의 含水率의 約 3 倍以上의 값으로 높다. 따라서 PC(10)-1 膜中에는 水分子의 近傍에 아주 많은 OH 基나 crown 環中の 酸素原子가 存在하게되어 이 水和에 依하여 放出되는 energy 는 PC(120)-1 膜보다 높다. 이 두個의 energy 즉 cation 에서의 脫水和에 要하는 energy ΔG_D 와 OH 基 또는 crown 環中の 酸素原子에의 水和에 要하는 energy ΔG_H 에서 ion 의 脫水和過程에 要하는 全energy ΔG 는 $\Delta G = \Delta G_D + \Delta G_H$ 로 表示되고 이 크기는 $\Delta G(\text{PC}(120)-1) > \Delta G(\text{PC}(10)-1)$ 이다. 따라서 結合常數 K 의 크기는 $K_{\text{PC}(10)-1} > K_{\text{PC}(120)-1}$ 이다. 또 結合常數 K 는 THF-水混合溶媒系, dioxane-水混合溶媒系에 있어서의 crown ether cation 錯體의 結合常數 K_{app} 에 相當하고 K_{app} 가 10^2 order 인 것¹²과 比較하면 K 의 값은 그 10 倍에서 100 倍의 큰 값이다. 이것은 溶液中에 比하여 膜中에서 ΔG 가 적

게 되기 때문에 會合에 있어서의 energy 變化도 적게 되어 있기 때문일 것으로 思料된다.

한 膜으로 各 塩에 對하여 K 의 값을 比較해보면 큰 差는 없고 PC 膜의 cation 選擇性은 적다는 것을 알 수 있다.

結 論

crown ether (benzo-18-crown-6) 를 側鎖로 갖는 poly(vinyl alcohol) 을 使用하여 crown ether 와 poly(vinyl alcohol) 과의 混合比, acetal 化에 依한 架橋時間을 變更함으로써 여러가지 特性을 갖는 膜을 調製하였다.

透過實驗과 吸着實驗에서 crown ether 를 含有하는 膜中에서 alkali 金屬鹽의 擴散係數는 低濃度일수록 低下한다는 것을 알았다. 이 擴散數動은 Nernst-Planck 의 式에 crown ether 와 cation 과의 結合을 考慮하여 定量的으로 說明할 수 있었으며, 擴散係數의 變化의 比率는 結合常數, 有效site 濃度에 依存하였다. 또 結合常數는 ion 의 脫水和過程에 要하는 energy 에 依存한다고 推論되어진다.

우리는 benzo-15-crown-5 를 benzo-18-crown-6 로 變更하여도 結局 cation 에 對한 選擇性이 높은 透過膜을 얻을 수가 없었다. 앞으로 이 選擇性을 向上시키기 爲하여, 膜中에 結合site 를 有效하게 利用할 수 있게 하기 爲하여 crown ether 含量이 높은 polymer 의 合成法, 製膜法에 對하여 考慮할 必要가 있을 것으로 여겨진다.

參 考 文 獻

1. C.J. Pedersen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 2495 (1967).
2. C.J. Pedersen, *ibid.*, **89**, 7017 (1967).
3. A. Sadakane, T. Iwachido, and K. Toei, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **48**, 60 (1975).
4. J.D. Lamb, J.J. Christensen, J.L. Oscarson, B.L. Nielsen, B.W. Asay, and R.M. Izatt, *J. Amer. Chem. Soc.*, **102**, 6820 (1980).
5. W.E. Morf, D. Amman, R. Bissig, E. Pretsch,

- and W. Simon, Chapter 5 in "Progress in Macrocyclic Chemistry", Vol. 1, Wiley-Interscience, New York, (1979).
6. B.E. Jepson and R. Dewitt, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 1175 (1976).
 7. R.M. Izatt, D.J. Eatough, and J.J. Christensen, "Structure and Bonding", Vol. 16, p 185, Springer-Verlag (1973).
 8. E.P. Kyba, R.C. Helgeson, K. Madan, G.W. Gokel, T.L. Tarnowski, S.S. Moore, and J. Cram, *J. Amer. Chem. Soc.*, **99**, 2564 (1977).
 9. T.A. Bianchi and L.A. Cate, *J. Org. Chem.*, **42**, 2031 (1977).
 10. E. Shchori and J. Jagur-Grodzinski, *J. Appl. Poly. Sci.*, **20**, 1665 (1976).
 11. E. Shchori and J. Jagur-Grodzinski, *ibid.*, **20**, 773 (1976).
 12. J.M. Kim, M. Ozeki, J. Komiyama, and T. Iijima, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **79**, 2153 **31**, 440 (1982).
 13. J.M. Kim, N. Yamamoto, M. Ozeki, J. Komiyama, and T. Iijima, *Polymer preprints, Japan*, **31**, 440 (1982).
 14. N. Yamamoto, J. Komiyama and T. Iijima, *Polymer preprints, Japan*, **30**, 358 (1981).
 15. O.M. Ebra-Lima and D.R. Paul, *J. Appl. Poly. Sci.*, **19**, 1381 (1975).
 16. N. Kinjo and M. Sato, *Desalination*, **27**, 71 (1978).
 17. 日本 化學會編, 化學便覽-基礎編Ⅱ, p.1042, 丸善 (1966).