

상이한 Alkyl Chain을 갖는 4급 Ammonium기가 도입된 양이온 막의 염투과 특성

김재문 · 김수경 · 임균택 · 유봉렬 · 송기찬

전남대학교 공과대학 고분자공학과
(1989년 1월 4일 접수)

Salt Permeation of Cationic Membranes Having Quaternary Ammonium Groups with Different Alkyl Chain Lengths

Jai-Moon Kim, Su-Kyung Kim, Gyun-Taek Lim, Bong-Ryeul Ryu, and Ki-Chan Song

Department of Polymer Engineering, Chonnam National University, Kwang-Ju, 500-757, Korea

(Received January 4, 1989)

요약 : 4급 암모늄기가 도입된 poly(chloromethylstyrene-co-divinyl benzene) 양이온막을 제조하였으며, 막 제조시의 기공형성제 함량과 도입된 아민기의 alkyl spacer의 길이가 막의 morphology, 고정하전밀도, 염투과 및 수착 등의 막특성 및 각기능에 미치는 영향을 조사하였다. 투과 및 수착실험에는 NaCl, NaBr, NaI 및 NaNO₃ 등의 Na염을 사용하였다. 막의 염투과는 저농도에서 염농도가 증가함에 따라 투과계수가 감소하여 투과계수의 극소치가 나타났는데, 이러한 거동은 단순한 TMS이론과 일치하지 않아 Donnan 배제와 Langmuir형이 혼합된 형태로서 설명하였다. 연구의 결과 막 내의 porosity가 증가함에 따라 막의 밀도, 함수율 그리고 투과계수 및 수착량이 증가하였고, 도입된 4급 암모늄기의 alkyl chain의 길이가 증가함에 따라 수착량은 증가하였으나 막의 소수성이 커져 함수율은 감소하였다.

Abstract : Cationic membranes of poly(chloromethylstyrene-co-divinyl benzene) having quaternary ammonium groups with different alkyl chains, such as triethyl, tri-n-butyl, and tri-n-octyl groups, were prepared. The effects of diluent and introduced amine group on the morphology, membrane characteristics and performance such as fixed charge density, salt permeability, sorption behavior, were investigated. For the permeation and sorption experiment, sodium halides (NaCl, NaBr, NaI) and nitrate (NaNO₃) were used as the salts. The permeabilities of the membranes showed minima at relatively low upstream salt concentrations, and were not of a simple Donnan exclusion type. These results, together with the sorption isotherms, were explained by assuming two sorption and permeation modes, i.e., partition under the Donnan exclusion and the Langmuir type. As the porosity in the membrane increased, the permeability and the sorption of the salts as well as density and water content of water-swollen membrane increased. And as the alkyl chain length of quaternary ammonium groups in the membrane increased, water content decreased because of increasing hydrophobicity of the membrane, while the sorption of salts increased.

서 론

1960년 Loeb와 Sourirajan¹이 매우 얇고 실용적인 cellulose acetate막을 개발한 이후 고투과성, 고선택성분리능력을 가진 막에 대한 연구가 활발히 진행되었고 수용액 계의 실제 공정에서 계속하여 그 응용 범위를 넓혀가고 있다. 막은 막 내부에 고정전하를 갖는지의 여부에 따라 크게 하전막과 비하전막으로 나눌수 있는데, 하전막은 fixed charge theory,²⁻⁴ charged pore model^{5,6} 등으로, 비하전막은 solution-diffusion mechanism⁷, water clustering principle⁸ 등 많은 이론으로 설명되고 있다.

하전막은 막 내부에 존재하는 고정전하에 의하여 투과종에 대한 선택성을 부여하는데 하전막을 통한 동부호 이온의 투과는 극히 제한되어 있고, 반대부호 이온은 그렇지 않다. 하전막을 통한 반대부호 이온의 선택적 투과는 전기투석을 이용한 탈염⁹ 등 실제적인 공정에서 많이 이용되고 있는데 Teorell, Meyer 및 Sievers에 의해 제안된 이론(TMS이론)으로 설명되며, Kobatake^{10,11}등에 의해 많은 연구가 이루어져 왔다. 또한 하전막을 통한 동부호 이온의 선택적 투과는 고정하전기를 갖는 막기질과 투과하는 이온종과의 상호작용, 양이온과 음이온의 상호작용 등 고정하전에 의한 이온의 선택적 흡착과 막의 공정에 의존하는 sieving effect가 중요한 인자인데, Eisenman¹²과 Ling¹³은 동부호 이온의 선택적 투과를 관계되는 이온종들의 수화와 정전기적 상호작용으로 설명하였으나 아직까지는 광범위하고 체계적인 연구가 이루어지지 않았다.

본 연구에서는 poly(chloromethylstyrene-co-divinyl benzene)막에 triethyl, tri-n-butyl 및 tri-n-octyl amine을 고정시킨 양이온막에 있어서 도입된 4급 암모늄기의 alkyl spacer의 길이가 막 특성에 미치는 영향을 조사하였고, 또한 Na염의 투과 및 수축거동을 TMS이론 등 이미 제안되어 있는 이론들과 비교하여 막구조와 투과기동과의

상호 관련성에 관하여 고찰하였다.

실 험

시 약

기질막 제조에 사용된 chloromethylstyrene (CMS)과 DVB는 5% NaOH수용액과 증류수로 각각 세척한 후, 무수 CaCl₂를 사용하여 수분을 제거하고, 25°C, 0.5mmHg에서 감압증류하여 사용하였으며, BPO 및 용매류는 특급시약을 그대로 사용하였다.

막의 제조

기질막의 제조 : 본 실험에 사용된 두 종류의 기질막의조성을 Table 1에 정리하였다. Poly(chloromethylstyrene-co-divinyl benzene) 공중합체 기질막을 제조하기 위해 CMS 단량체 등 각 성분을 원하는 조성비로 혼합하여 충분히 교반하였으며, 교반시 부생된 기포를 감압하에서 제거한 후, 두께 100 μ m의 PET film(SKC제)을 spacer로 사용한 유리판 mold(15×15×0.5cm)내에 주의깊게 주입하였다. 시료가 주입된 mold는 silicone 접착제로 완전히 밀봉한 후, 항온 순환조(Haake FE 79001 type)내에 정착시켜 50°C에서 120시간, 80°C에서 48시간 반응시켰으며 생성된 기질막은 dioxane 과 증류수로 세척하고 60°C, 0.5mmHg에서 48시간 동안 건조시켜 미반응물을 제거하였다.

막 제조시 가교제의 함량은 20%, 가소제인 DBP는 25part, 개시제인 BPO는 2phr로 하였고, 기공형성제인 *t*-amylalcohol을 25part 부가한 막(B막)과 기공형성제를 부가하지 않은 막(A막)

Table 1. Preparation of Base Membranes

Designation	Description	Membrane A	Membrane B
CMS	Chloromethylstyrene	3g	3g
DVB	Divinylbenzene*	2g	2g
<i>t</i> -amylalcohol	<i>tert</i> -Amylalcohol	—	1.25g
DBP	Dibutyl phthalate	1.25g	1.25g
BPO	Benzoyl peroxide	0.1g	0.1g

*50 wt.% in ethylvinylbenzene.

상이한 Alkyl Chain을 갖는 4급 Ammonium기가 도입된 양이온 막의 염투과 특성

등 두 종류의 기질막을 제조하였다.

4급 Ammonium기의 도입 : 제조된 기질막에 alkyl 기의 길이가 다른 3종류의 amine(triethyl, tributyl, trioctylamine) (TEA, TBA, TOA)을 각각 반응시켜 4급 암모늄기가 도입된 음이온 교환막(C2, C4, C8막)을 제조하였다. Trialkylamine과 dioxane 이 1:1 체적비로 혼합된 용액내에 기질막을 침지시켜 40℃에서 48시간 반응시켰으며, 반응 종료 후 dioxane, 메탄올과 증류수(2/1/1 체적비)가 혼합된 용액내에서 수분율이 서서히 증가되도록 처리, 최종적으로 증류수로 완전한 치환이 이루어지도록 하였다.

수팽윤된 기질막 및 하전막을 60℃, 0.5mmHg에서 48시간 진공건조시킨 후, 적외선 흡수 spectrum (Jasco, A-302사용)을 측정·비교하여, 하전기의 도입을 확인하였다.

SEM 관찰

수팽윤된 시료막을 액체질소를 사용, 순간동결 처리하여 0.5mmHg에서 동결건조(Freeze dryer, Yamato DC-35 사용) 시킨후, scanning electron microscope(SEM, JSM-35C)를 이용하여 막의 단면을 관찰하였다.

막특성

막두께 및 밀도는 수팽윤된 상태의 값을 얻었으며, 기능기의 도입율은 원소분석(CHN분석기, Perkin Elmer Model 24사용)에 의하여 도입된 하전기의 양을 정량한 후, 실험지와 이론지의 비로서 정의하였다. 고정하전밀도(fixed charge density)는 수팽윤된 막 중 단위체적의 물에 함유된 하전기의 당량으로 정의하여 원소분석, 밀도 및 함유율로부터 계산된 analytical charge density를 사용하였다.

$$\text{고정하전밀도}(\text{eq./l}) =$$

$$\frac{\text{원소분석으로부터 얻은 하전된 원소의 질량(g)}}{\text{건조막의 질량(g)}}$$

$$\times \frac{1(\text{eq.})}{\text{원소의 원자량(g)}}$$

$$\times \frac{\text{건조막의 질량(g)}}{\text{막중에 함유된 물의 질량(g)}}$$

$$\times \frac{\text{막중에 함유된 물의 질량(1000g)}}{\text{막중에 함유된 물의 체적(l)}}$$

투과실험

투과실험에 사용하기 위해 Fig. 1과 같은 pyrex제 투과 cell을 제작하였다. 공급측 용량 250ml, 유출측 용량 50ml 그리고 유효막면적은 약 3.0cm²이 되도록 설계하였으며, PMMA제 holder를 사용하여 용액유실 및 막의 파손을 방지하였으며, 양실의 용액은 자석식 교반에 의해 균일한 염의 분포가 유지되도록 하였다.

투과실험은 25±0.05℃로 유지시킨 항온조에서 G-201 PL type conductivity cell을 선택, 전도도(CM-513 type 전도도계 사용)를 측정하여 막의 투과계수를 구하였다. 투과계수 P는 다음식으로 정의하였다.

$$P = J_s \frac{d}{\Delta C} \quad (\text{cm}^2 / \text{sec})$$

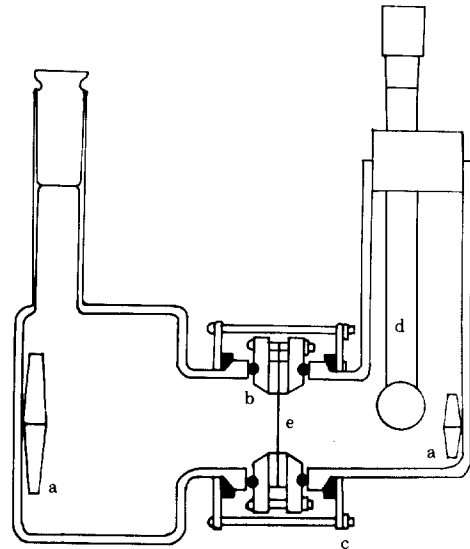


Fig. 1. Permeation cell : a)magnetic stirring bar, b)membrane holder, c)clamp, d)conductivity cell, e)membrane.

여기서 J_s 는 염의 유속이고 ΔC 는 농도차, 그리고 d 는 막두께이다.

수착실험

수팽윤된 막 약 0.5g을 기지농도의 염용액에 침지시켜 48시간동안 염을 수착시킨 후, 여과지로 막표면의 용액을 주의깊게 닦아낸 후, 50ml 증류수 중에서 48시간 동안 탈착시켰다. 반응은 $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$ 로 조절된 항온조내에서 행하였으며, 농도는 전도도를 측정, 검정곡선에 의하여 구하였다.

NaCl, NaBr, NaI 등 Na염에 대한 amine화된 막의 수착거동을 검토하였으며, 수착실험에 의해 산출되는 분배계수 K 는 다음식으로 정의하였다.

$$K = \frac{\bar{C}(\text{mol/l of water in membrane})}{C(\text{mol/l of external salt solution})}$$

결과 및 고찰

막의 Morphology

기질막 A와 B에 TEA, TBA, TOA를 도입시킨 하전막의 SEM사진을 Fig. 2와 3에 나타내었다. 치밀하고 균일한 단면구조를 갖는 A막에 비해 기공형성제가 사용된 B막의 경우 거세공(macropore) 구조가 발달하고 불균일한 형상의 단면구조를 보였다. 또 A와 B막 모두 alkyl spacer 길이가 길어짐에 따라 거세공 구조가 발달하였다.

막 특성

Table 2에 본 실험에 사용된 양이온막들의 특성치를 정리하였다.

막의 밀도 및 함수율은 도입된 기능기의 종류와 관계없이 A막보다 기공형성제를 사용한 B막의 경우, 즉 거세공 구조가 발달할수록 보다 증

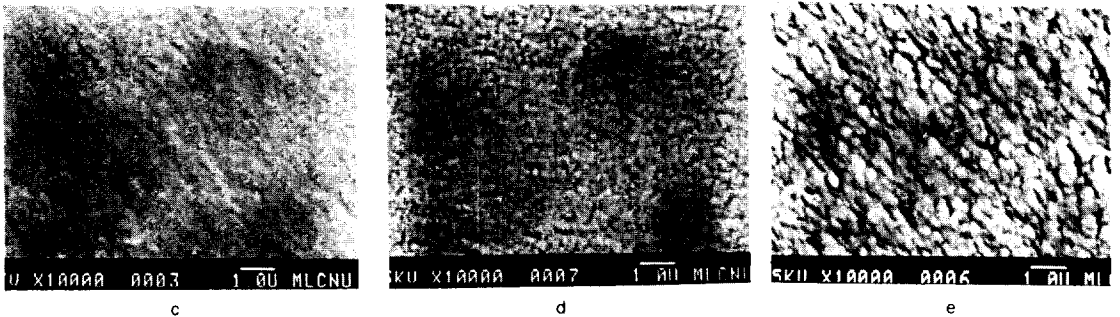


Fig. 2. Scanning electron microphotographs of A-C2(c), A-C4(d), A-C8(e) membranes. All photographs show the cross sections.

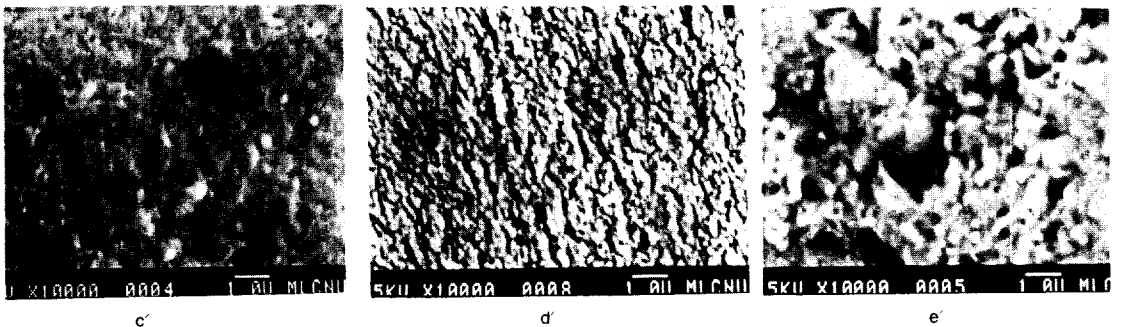


Fig. 3. Scanning electron microphotographs of B-C2(c'), B-C4(d'), B-C8(e') membranes. All photographs show the cross sections.

Table 2. Characteristics of Aminated PCMS Membranes (A & B)

Membranes	Thickness (μm)	Density (g / cm^3)	Water Content ($\text{cm}^3 / \text{cm}^3$)	Degree of Amination (%)	Analytical Charge Density (eq. / l)
A-C2	112	1.027	0.213	69.29	4.89
B-C2	112	1.029	0.359	89.27	3.11
A-C4	115	1.016	0.157	40.37	4.64
B-C4	113	1.041	0.246	58.58	3.06
A-C8	112	1.014	0.106	34.01	8.31
B-C8	114	1.016	0.183	58.11	5.96

가하는 경향을 보였으나, 도입된 alkyl spacer가 길어질수록 소수성이 증가하여 흡수율은 A막의 경우 0.213에서 0.106으로, B막의 경우 0.359에서 0.183으로 감소하였다. 아민화율은 A막보다는 B막의 경우가 보다 높게 나타났으며, alkyl spacer가 길어짐에 따라서 A막의 경우 70%에서 34%로 B막의 경우 89%에서 50%정도로 감소하였다. 이는 B막이 A막보다 porosity가 증가하여 하전기와 막기질과의 반응성이 증대되고, 하전기 내 alkyl chain이 길어질수록 소수성이 증가하여 막기질과의 반응성이 감소하기 때문이라 생각된다.

또한 고정하전밀도(fixed charge density)는 하전막에 있어서 막고유의 염투과능(혹은 배제능)을 반영하는 특성치로서 기공형성제를 사용한 B막의 경우가 A막보다 낮게 나타났으며, TEA 및 TBA를 도입한 막의 경우는 거의 비슷하였으나 TOA를 도입한 경우는 상대적으로 약 2배정도 높은 하전밀도를 나타냈다.

염 투과거동 및 수확등온곡선

일반적으로 비하전막의 투과현상은 solution-diffusion mechanism, water clustering principle 등 많은 이론으로 설명되고 있으며, 하전막의 이온투과거동은 Donnan 평형이론에 근거한 TMS (Teorell, Meyer and Sievers) model로써 설명되며, 막의 이온 투과거동이 TMS model을 만족할 경우 염의 flux는 simple flow process로 수행되므로 투과계수는 농도증가에 따라서 커지게 된다.

Fig. 4~9는 A와 B의 기질막에 alkyl chain의 길이가 다른 아민기를 도입한 하전막의 NaCl, NaBr, NaI 등, sodium 염의 농도에 따른 투과계수 변화거동을 나타낸 것으로서, 저농도 부분에서는 염농도가 증가함에 따라 투과계수가 감소하였고 투과계수의 극소치가 나타났는데, 이로써

NaBr, NaI 등, sodium 염의 농도에 따른 투과계수 변화거동을 나타낸 것으로서, 저농도 부분에서는 염농도가 증가함에 따라 투과계수가 감소하였고 투과계수의 극소치가 나타났는데, 이로써

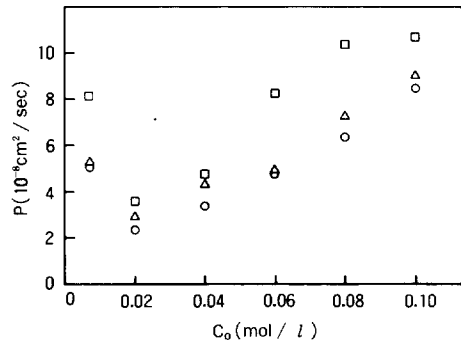


Fig. 4. Salt permeabilities of A-C2 membrane plotted against upstream salt concentration : ○ : NaCl, △ : NaBr, □ : NaI.

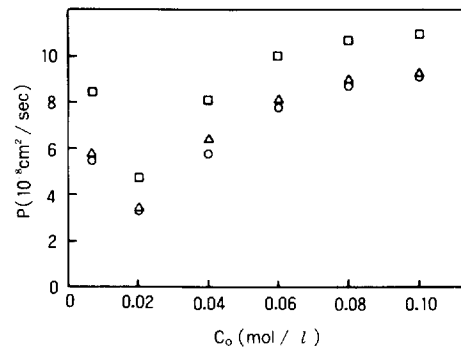


Fig. 5. Salt permeabilities of A-C4 membrane plotted against upstream salt concentration : ○ : NaCl, △ : NaBr, □ : NaI.

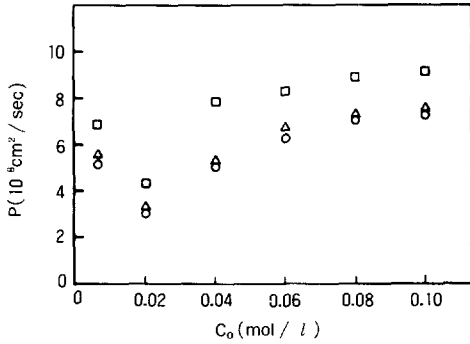


Fig. 6. Salt permeabilities of A-C8 membrane plotted against upstream salt concentration : \circ : NaCl, \triangle : NaBr, \square : NaI.

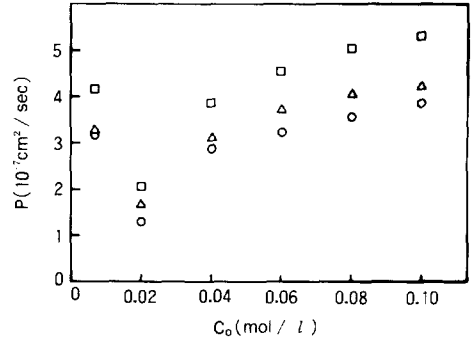


Fig. 9. Salt permeabilities of B-C8 membrane plotted against upstream salt concentration : \circ : NaCl, \triangle : NaBr, \square : NaI.

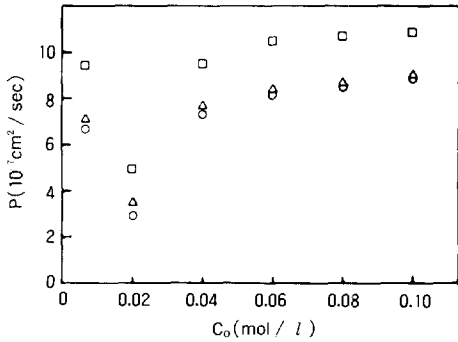


Fig. 7. Salt permeabilities of B-C2 membrane plotted against upstream salt concentration : \circ : NaCl, \triangle : NaBr, \square : NaI.

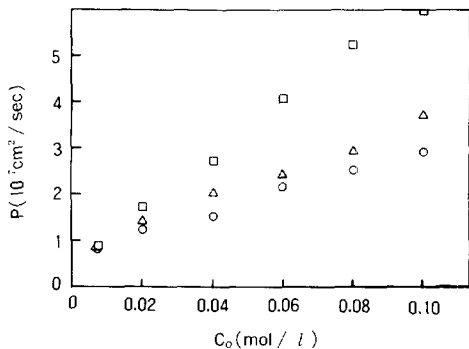


Fig. 8. Salt permeabilities of B-C4 membrane plotted against upstream salt concentration : \circ : NaCl, \triangle : NaBr, \square : NaI.

염 투과기동이 ion들의 simple flow process에 따르지 않고 있음을 알 수 있었다. 이는 TMS model이 이온간 또는 이온과 막기질간의 상호작용을 고려하지 않았기 때문인 것으로 생각되는 바, 본 연구에서는 Langmuir type sorption에 입각한 solution-diffusion model과 Donnan exclusion principle에 입각한 TMS model과의 혼합된 형태로써 투과기동을 설명하였다.

Fig. 4~9는 각각의 막에 대한 염투과 기동도를 도시한 그림으로서 기공형성제를 사용한 B막은 A막에 비해 한 차수 정도 높은 투과계수를 보이는데 이는 기공형성제에 의한 거세공구조의 발달 때문인 것으로 생각된다. 또한 alkyl spacer가 길어짐에 따라 투과계수는 큰 차이가 없었는데, 이는 하전기 내 alkyl chain이 길어짐에 따라 거세공구조가 발달하고 동시에 막의 소수성도 증가하여, 투과계수가 증가하고 감소하는 상반된 경향을 보여 이 인자들이 복합적으로 작용하기 때문이라 생각된다. Fig. 8에 도시된 B-C4막의 염투과기동에서는 저농도에서도 염농도가 증가함에 따라 투과계수도 증가함을 보였는데, 이는 이온투과기동이 거의 TMS model에 따르고 있음을 나타내며, 다른 막들에 비해 밀도가 높아 저농도에서 회합종(pair ion species)의 투과가 용이하게 이루어지지 않는 것으로 생각된다.

Fig. 10~15에 수착실험을 행하여 얻은 수착등

상이한 Alkyl Chain을 갖는 4급 Ammonium기가 도입된 양이온 막의 염투과 특성

온곡선을 도시하였는데, 전반적으로 분배형(partition-type)과 Langmuir형에 접근하였다. 기공형성제를 사용한 B막은 A막에 비해 염의 수착량이 보다 크게 나타났고 alkyl spacer가 길수록 수착량이 많아졌는데 하전기 내 alkyl chain이 길어짐에 따라 하전기의 소수성이 증가하여 고정 하전기와 반대이온과의 분리를 방해하기 때문이라 생각된다.

또한 염의 수착량은 실험 전반에 걸쳐 $Cl^- < Br^- < NO_3^- < I^-$ 의 순으로 증가하였는데, 이는 같은 전하를 갖는 이온에 있어서 이온반경이 작으면 수화현상의 증가에 따라 많은 물분자를 갖게되어 소수성인 막기질에 흡착이 곤란하여 수착능이 감소한 것으로 생각된다.

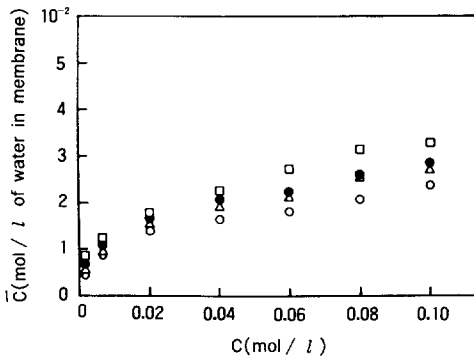


Fig. 10. Sorption isotherms for A-C2 membrane : ○ : NaCl, △ : NaBr, □ : NaI, ● : NaNO₃.

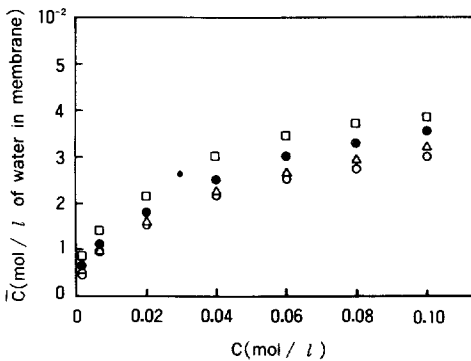


Fig. 11. Sorption isotherms for A-C4 membrane : ○ : NaCl, □ : NaBr, △ : NaI, ● : NaNO₃.

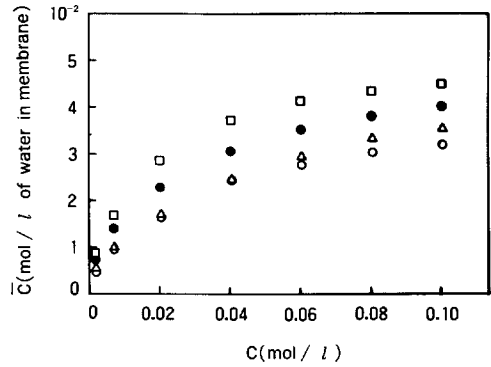


Fig. 12. Sorption isotherms for A-C8 membrane : ○ : NaCl, △ : NaBr, □ : NaI, ● : NaNO₃.

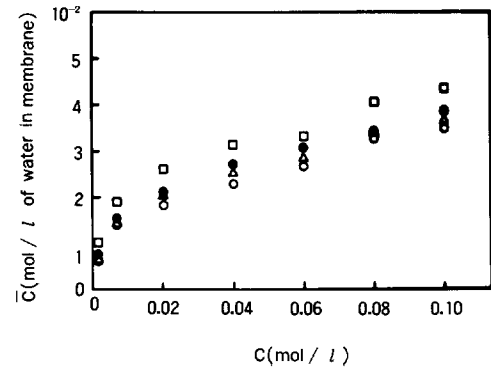


Fig. 13. Sorption isotherms for B-C2 membrane : ○ : NaCl, △ : NaBr, □ : NaI, ● : NaNO₃.

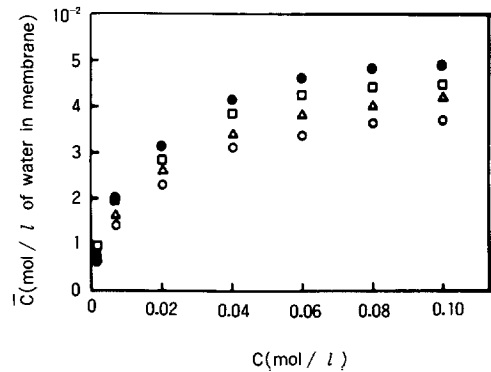


Fig. 14. Sorption isotherms for B-C4 membrane : ○ : NaCl, △ : NaBr, □ : NaI, ● : NaNO₃.

투과 및 수착실험의 결과를 이용하여 다음식으로부터 curve fitting법에 의하여 막기능정수를 구하여 Table 3에 정리하였다.

$$P = J_T d / (C_d - C_0) = \frac{\omega_+ \omega_- RTX}{(\omega_+ + \omega_-) C_0} \left[E - 1 + W \ln \frac{E - W}{1 - W} \right]$$

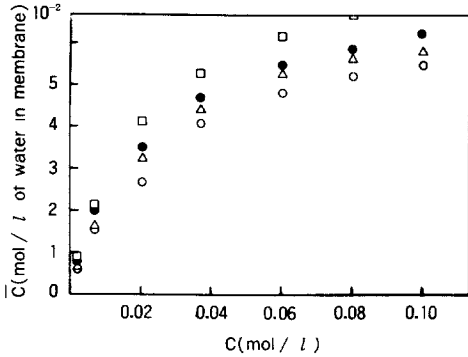


Fig. 15. Sorption isotherms for B-C8 membrane :
 ○ : NaCl, △ : NaBr, □ : NaI, ● : NaNO₃.

$$+ \frac{\omega_{\pm} RTY_0 K_0}{1 + K_0 C_0}$$

$$\bar{C} = \bar{C}_+ + \bar{C}_{\pm}$$

$$= \frac{X}{2} (E - 1) + \frac{Y_0 K_0 C_0}{1 + K_0 C_0}$$

여기서,

$$E = (X^2 + 4C_0^2 K^2)^{0.5} / X$$

$$W = (\omega_+ - \omega_-) / (\omega_+ + \omega_-) \text{ 이고}$$

P : 투과계수 (cm²/sec), J_T : 총괄 염의 유속 (mol/cm²-sec), d : 막두께 (cm), C₀ : 공급측 염의 농도 (mol/l), C_d : 유출측 염의 농도 (mol/l), \bar{C} : 막 내의 염농도 (mol/l), ω : 이온의 이동도 (cm²mol/J-sec), X : 유효하전밀도 (mol/l), K : 분배계수 (-), Y₀ : Langmuir형 좌석농도 (mol/l), K₀ : Langmuir형 결합정수 (l/mol), + : 양이온, - : 음이온, ± : 회합종 (pair ion)이다.

막특성치, 투과계수, 수착량 및 막기능 정수를 종합하여 살펴보면 고정하전밀도는 A막이, 유효

Table 3. Parameters for the Interpretation of Permeation and Sorption

Membranes	Effective Charge Density X (mol/l)	Partition Coefficient K (-)	Tortuosity θ (-)	Mobility of Pair Ion Species $\omega_{\pm} \left(\frac{10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{mol}}{\text{J} \cdot \text{sec}} \right)$	Concentration of Langmuir Type Site Y ₀ (mol/l)	Langmuir Type Binding Constant K ₀ (l/mol)
A-C2-NaCl	0.016	0.13	0.065	1.170	0.016	150
NaBr	0.022	0.13	0.080	1.360	0.022	110
NaI	0.025	0.20	0.055	1.650	0.025	100
A-C4-NaCl	0.026	0.15	0.082	1.390	0.026	80
NaBr	0.029	0.17	0.074	1.630	0.029	60
NaI	0.039	0.17	0.102	1.840	0.039	60
A-C8-NaCl	0.034	0.12	0.112	1.570	0.034	45
NaBr	0.038	0.15	0.085	1.700	0.038	40
NaI	0.048	0.10	0.310	1.240	0.048	75
B-C2-NaCl	0.020	0.23	0.190	6.270	0.020	250
NaBr	0.025	0.22	0.234	5.620	0.025	200
NaI	0.033	0.23	0.305	6.710	0.033	170
B-C4-NaCl	0.039	0.12	0.310	0.589	0.039	60
NaBr	0.046	0.10	0.628	0.502	0.046	50
NaI	0.050	0.07	0.785	0.141	0.050	60
B-C8-NaCl	0.051	0.25	0.230	4.830	0.051	70
NaBr	0.059	0.27	0.240	4.800	0.059	60
NaI	0.070	0.35	0.210	5.460	0.070	55

하전밀도(effective charge density), 투과계수 및 수차량은 B막이 높게 나타났고, 고정하전밀도에 대한 유효하전밀도의 값은 A막의 경우 0.45~0.63% 그리고 B막의 경우 0.80~1.50%로 나타났다. 유효하전밀도가 고정하전밀도에 비하여 매우 낮게 나타난 것은 막내의 고정하전기가 대부분 막기질에 묻혀버렸기 때문인 것으로 추정되며, 고정하전밀도가 높은 A막이 B막보다 유효하전밀도가 낮게 나타난 것은 기공형성제를 사용한 B막보다 A막의 고정하전이 더욱 많이 막 기질에 묻혀버린 것으로 생각된다. 또한 alkyl spacer가 길어짐에 따라 고정하전밀도, 유효하전밀도 및 수차량이 증가하였고 투과계수는 큰 차이를 나타내지 않았는데, 이는 하전기 내 alkyl chain이 길어짐에 따라 거세공 구조의 발달, 소수성의 증가와 더불어 상대적으로 많은 고정하전이 막기질에서 노출되었기 때문이라 생각된다.

결 론

기공형성제 함량을 변수로하여 제조된 P(CMS-co-DVB)기질막에 TEA, TBA 및 TOA를 반응시켜, 상이한 alkyl chain을 갖는 4급 암모늄기가 도입된 양이온 막을 제조하여 막특성 조사, 수차 및 투과실험을 한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 기공형성제를 사용하여 제조된 막은 거세공 구조가 발달하였고 기공형성제를 사용하지 않은 막에 비하여 함수율, 밀도, 그리고 투과도 및 수차량이 높게 나타났다.

2. 기질막에 도입된 하전기의 alkyl spacer가 길어질수록 거세공구조가 발달한 불균일한 형상을 보였고 막의 소수성이 증가하여 함수율은 감소하였으며 유효하전밀도 및 수차량은 증가하였다.

3. 하전막의 염에 대한 수차 및 투과거동은 단순한 TMS 이론에 일치되지 않았고, Donnan배제와 Langmuir type의 혼합된 형태로써 설명할

수 있었으며 투과도 및 수차량은 $Cl^- < Br^- < NO_3^- < I^-$ 의 순으로 나타났다.

4. 하전막의 유효하전밀도는 고정하전밀도에 비하여 매우 낮게 나타났으며 이로써 고정하전기의 대부분이 소수성인 막기질에 묻혀 있음을 알 수 있었다.

감사의 글 : 본 연구는 한국과학재단의 차관연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. S. Loeb, and S. Sourirajan, *Adv. Chem. Ser.*, **38**, 117(1962).
2. T. Teorell, *Proc. Soc. Biol. Med.*, **33**, 282(1935).
3. T. Teorell, *Prog. Biophys. Chem.*, **3**, 305(1953).
4. K. H. Meyer and J. -F. Sievers, *Helv. Chim. Acta*, **19**, 649, 665, 987(1936).
5. Y. Dresner, *J. Phys. Chem.*, **67**, 1635(1963).
6. J. C. Fair and J. F. Osterle, *J. Chem. Phys.*, **54**, 3307(1971).
7. R. M. Barrer, *Trans. Faraday Soc.*, **35**, 628, 633(1939).
8. R. E. Kesting, "Synthetic Polymeric Membranes", McGraw-Hill Book Co., p. 221(1971).
9. P. M. Bungay, H. K. Lonsdale, and M. N. de Pinho, "Synthetic Membranes : Science, Engineering and Applications", D. Reidel Publishing Co., Holland, pp. 169-179(1986).
10. Y. Kobatake, Y. Toyoshima, and N. Takegushi, *J. Phys. Chem.*, **70**, 1187(1966).
11. M. Yuasa, Y. Kobatake, and H. Fujita, *J. Phys. Chem.*, **72**, 2871(1968).
12. G. Eisenman, *Biophys. J.*, **2**(Part 2), 259(1962).
13. G. N. Ling, *J. Gen. Physiol., Suppl.*, **43**, 149 (1960).