

고전장하에서 제조된 PVA/Gelatin 블렌드막의 이온투과 특성

허양일[†] · 조정웅

전남대학교 공과대학 응용화학공학과

(2006년 10월 23일 접수, 2006년 11월 11일 채택)

Ion Permeation of PVA/Gelatin Blend Membrane Prepared Under High Electric Field

Yang Il Huh[†] and Jeong Woong Joe

School of Applied Chemical Engineering,

Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea

(Received October 23, 2006; accepted November 11, 2006)

초록 : Poly(vinyl alcohol) (PVA)/gelatin(GEL) 블렌드막을 고전장하에서 제조한 후, 팽윤거동 및 이온투과 특성을 연구하였다. 알칼리 금속염(LiCl, NaCl, KCl)에 대한 투과 실험 결과, 인가된 전장의 강도가 10 kV까지 증가하면 막의 곡로율이 감소하여 이온 투과도가 증가하지만, 10 kV 이상이 되면 막의 결정화도의 증가 영향이 커져 투과도는 감소하였다. 완충용액에 대한 팽윤 실험에서 pH 6을 기점으로 산성영역 혹은 염기성 영역으로 갈수록 하전기간의 반발로 인하여 팽윤도가 증가함을 관찰하였다. 제조된 블렌드막의 KCl 투과도 계수는 pH 6에서 극대값을 보였고, 산성 혹은 염기성 영역으로 갈수록 급격히 감소되는 것을 확인하였다. 이러한 거동은 막내 존재하는 관능기들이 해리함에 따라 용해도 증가 영향보다는 Donnan 배제효과가 우세하게 작용하기 때문인 것으로 생각된다. 특히 온도에 따른 투과거동에서 40 °C를 기점으로 KCl 투과도 계수가 약 5배 정도 급격히 증가함을 보여주었다.

Abstract : Poly(vinyl alcohol) (PVA)/gelatin(GEL) blend membranes were prepared under a high electric field, and their swelling and ion permeation behaviors were investigated. For alkali metal salts such as LiCl, NaCl and KCl, the permeability coefficients were increased until the electric field of 10 kV due to the decreased tortuosity, whereas they were decreased over 10 kV owing to the increase of the degree of crystallinity. The swelling ratios of the blend membranes showed the minimum values at pH 6, while the permeability coefficients exhibited the maximum values at the same condition. The minimum swelling ratios result from the repulsion effect between charged groups in acidic or basic regions, and the maximum permeabilities result from Donnan exclusion effect in the same regions. Especially, the permeability coefficient for KCl of the membrane increased steeply to five times at 40 °C than below 35 °C.

Keywords : poly(vinyl alcohol), gelatin, blend membrane, high electric field, ion permeability.

서 론

고분자막의 선택투과성을 향상시킬 목적으로 생체막의 기능을 모방하여 합성막계에 적용하고자 하는 많은 연구가 진행되고 있다.¹⁻³ 생체막에서 이온의 수송 등 주요역할을 담당하는 막단백질은 가역적인 구조변화를 통해 특정 기질과 반응할 수 있는 홀(hole)이나 채널(channel)을 형성하고 이를 통하여 각종 염이나 당을 수송하게 된다.^{4,5} 이러한 변화는 pH나 용매의 조성, 온도, 빛 등의 여러 가지 환경인자에 응답하는 분자사슬의 conformation 변화라는 점에서 이를 이용한 특정분자의 선택투과에의 응용에 대한 관심을 증

대시키고 있다.⁶⁻¹⁰ 그러나 conformation 변화와 같은 2차 구조전이 거동은 용액계에서 보다 잘 나타나는 고분자 특유의 동적인 특성이기 때문에 막이라는 정적인 고체상태 내에서 실현시키고자 할 때는 그에 따른 적절한 분자 설계 및 고차구조의 제어가 필수적으로 수반되어야 한다는 문제점이 있다. 이와 같은 문제점을 해결하기 위하여 우리는 poly(vinyl alcohol) (PVA)와 gelatin(GEL) 블렌드막의 제조시 고전장을 인가하는 방법으로 미세상의 구조를 조절하는 연구를 선행하였다. 전장인가법에 의해 제조된 블렌드막의 SEM과 WAXD 분석을 통해 GEL domain이 전장인가 방향으로 연신·배향되었음을 확인하였고, 전장에 의한 GEL domain의 배향 및 PVA matrix의 결정화, GEL분자의 구조전이의 영향으로 인한 특이한 팽윤거동을 관찰한 바 있다.

본 연구에서는 전장인가법에 의해 제조된 블렌드막 중에 분포하

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: yihuh@chonnam.ac.kr

는 GEL domain의 다양한 환경에서의 모폴로지 변화에 따른 이온 투과특성을 조사하였다. 선행된 연구에서 제시한 바와 같이 생체막에서의 인지질과 같이 PVA는 GEL domain을 안정하게 유지하는 matrix로 존재하게 되고, 콜라겐(collagen) 유도 단백질인 GEL은 막단백질과 유사하게 conformation 변화에 의해 이온의 투과를 제어할 수 있을 것으로 기대된다.

실 험

시약. 막 제조시 사용된 PVA(Wako, #2000)와 GEL(Aldrich, 300 bloom from swine skin)은 특급시약을 구입하여 별다른 여과 과정 없이 사용하였다. 가교반응에 사용한 glutaraldehyde나 H₂SO₄, Na₂SO₄ 등의 시약은 Junsei사의 특급 시약을 정제하지 않고 사용하였다.

PVA/Gelatin 블렌드막의 제조. Casting solution은 PVA 수용액에 GEL을 10~40 wt%를 혼합하여 제조하였으며, 전체 고분자 농도는 5%가 되도록 조정하였다. 자체 제작한 전장 인가장치를 이용하여 30 °C에서 48시간 동안 용매를 서서히 증발시켜가며 제막하였다. 제막 중 Kortronix사 고전장 인가장치를 이용하여 5~20 kV의 전압을 가해주었다.

블렌드막의 가교 및 열처리. 가교액은 glutaraldehyde(0.1 wt%), H₂SO₄(1.0 wt%), Na₂SO₄(20.0 wt%)를 증류수에 용해하여 제조하였다. 완전히 건조된 블렌드막을 제조된 가교액에 5시간 동안 상온에서 침지시켜 가교반응을 행하였다. 또한 제조된 블렌드막을 150 °C에서 15분간 열처리하였다.

팽윤거동. 완전히 건조된 막 시료의 무게를 먼저 측정하고 이 시료를 36.5 °C의 incubator에서 증류수와 0.02 N NaOH 수용액 그리고 완충용액(pH 2~9)에 각각의 블렌드막을 침지하여 평형에 도달된 후, 막표면의 물기를 제거하고 습윤상태에서 무게를 측정하였다. 물에 대한 팽윤실험은 1시간마다, NaOH 수용액에 대해서는 매 10분마다 무게를 측정하였다. 팽윤도(D_s)는 다음 식에 의해 계산하였다.

$$D_s = (W_m - D_m) / D_m \times 100 \tag{1}$$

여기서 D_m은 건조막의 무게이며, W_m은 팽윤막의 무게이다.

투과거동. 금속이온의 투과특성을 관찰하기 위하여 항온수조(25.0±0.05 °C)에 Figure 1과 같이 물 또는 완충용액이 들어있는 2실형 투과셀을 장치하여 측정하였다. 이때 실제 투과가 일어나는 막의 유효면적은 0.79 cm²이었다. 투과셀의 공급측(250 cm³)의 염농도를 10 mol/cm³로 하고, 유출측(50 cm³)의 염농도의 경시변화를 전도도 측정에 의하여 추적하였다. 투과도계수(P_s, cm²/s)는 다음 식으로부터 구하였다.

$$J_s = \Delta C \cdot V / (\Delta t \cdot S) \tag{2}$$

$$P_s = J_s \cdot d / (C_u - C_d) \tag{3}$$

여기서 J_s는 염 플럭스(mol/cm² s), ΔC는 유출측의 염농도 변화

Figure 1. Schematic representation of permeation glass cell: A : stirring bar, B: membrane holder, C: membrane, D : clamp, E: conductivity cell.

(mol/cm³), V는 유출측 부피(50 cm³), Δt는 정상상태에서의 투과 시간(sec), S는 유효 투과 막면적(0.79 cm²), d는 막 두께(cm), (C_u - C_d)는 공급측과 유출측의 염 농도 차이(mol/cm³)이다.

결과 및 토론

팽윤거동. 일반적으로 가교고분자의 팽윤거동은 식 (4)와 같이 Flory가 제안한 이론으로 설명할 수 있다.¹¹

$$Q^{5/3} \cong \left[\underbrace{(i / 2V_u \cdot S^2)^2}_{\text{①}} + \underbrace{\left(\frac{1}{2} - \chi_1\right) / V_1}_{\text{②}} \right] / \underbrace{(v_e / V_0)}_{\text{③}} \tag{4}$$

이때 Q는 체적팽윤도, i는 고분자단위당 전하수, V_u는 반복단위의 분자부피, S는 외부 용액의 이온강도, χ₁은 용매와 고분자의 상호작용인자, v_e 유효가교수, V₁은 용매분자의 부피, V₀는 팽윤전 고분자의 부피를 나타낸다.

위 식은 크게 팽윤거동을 지배하는 3가지 인자로 나누어 생각해 볼 수 있다. 첫째로 고분자 내에 존재하는 자유 대이온종에 기인한 용매의 삼투압(①), 두 번째로 용매와 고분자 전해질과의 친화도(②), 다음으로 고분자의 가교밀도(③)와 관련된 요소이다. 본 연구에서 사용한 PVA/GEL 블렌드막의 경우 PVA의 결정성 영역이 Flory식에서의 가교밀도와 유사한 역할을 하기 때문에 위 3가지 인자를 적용한 설명이 가능하다. 또, 콜라겐(collagen) 유도 단백질인 GEL의 특유의 성질 즉 helix-coil 구조 전이에 의한 영향을 무시할 수 없기 때문에 이에 의한 영향 역시 팽윤거동에 중요한 인자로 작용하게 될 것이다.

블렌드막 중에 존재하는 GEL domain이 팽윤거동에 미치는 영향을 알아보기 위하여 GEL 함량에 따른 팽윤거동을 살펴보고, 그 결과를 Figure 2에 나타내었다. 팽윤실험에 사용된 막은 150 °C에서 15분간 열처리 하였으며, 팽윤액은 0.02 N NaOH 수용액을 이용하였다. 그림에서와 같이 막중 GEL 함량이 증가함에 따라 팽윤도가 선형적으로 증가하고 있음을 알 수 있는데, 이는 블렌드막의 팽윤이 주로 GEL domain 영역에서 이루어지고 있음을 시사한다.

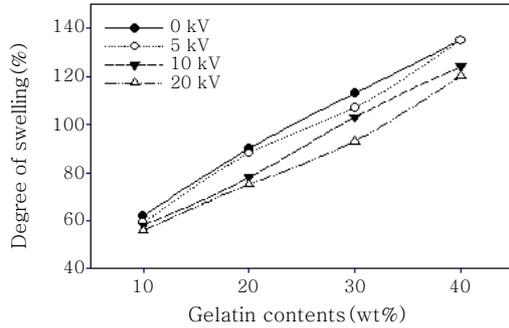


Figure 2. Influence of GEL contents and electric field strength on the degree of swelling of PVA/GEL blend membranes immersed in 0.02 N NaOH aqueous solution (annealing condition : 150 °C, 15 min).

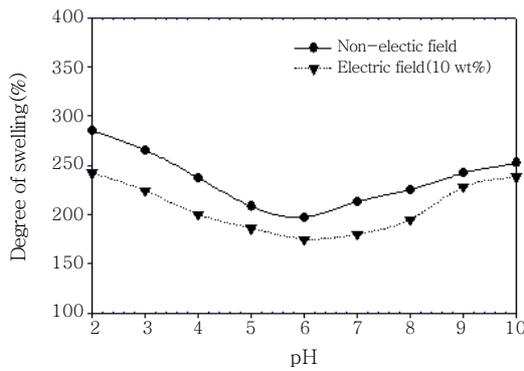


Figure 3. Influence of pH on the degree of swelling of PVA/GEL blend membranes (annealing condition : 150 °C, 15 min).

또한 전장의 강도가 증가함에 따라 팽윤도는 감소함을 알 수 있었다. 이는 고전장 인가시 전극 판에서 발생하는 열과 GEL domain의 연신·배향 효과에 의해 PVA/GEL 블렌드막의 결정화도가 증가하였기 때문인 것으로 생각된다.

Figure 3에는 GEL 함량이 30 wt%인 블렌드막의 완충용액내에서의 팽윤실험 결과를 나타냈다. 침지 용액의 pH가 변함에 따라 PVA/GEL 블렌드막은 pH 6 부근에서 최소의 팽윤도를 보였으며, 이보다 산성 영역 혹은 염기성 영역으로 갈수록 팽윤도가 증가함을 알 수 있었다. 이는 pH가 6에서 벗어나는 따라 양쪽성 고분자 전해질인 GEL domain 내에 존재하는 산성 혹은 염기성의 관능기들이 해리하게 되며, 그 결과 발생하는 하전기간의 반발로 인해 규칙적인 나선 구조가 점차 파괴되어 불규칙적인 random coil 구조로 전이되기 때문인 것으로 생각된다.

투과거동. 제조된 블렌드막의 이온투과특성을 알아보기 위하여 알칼리 금속염(LiCl, KCl, NaCl)의 0.1 N 수용액에 대한 투과실험을 수행하였다. Figure 4에는 150 °C에서 15분간 열처리한 블렌드막의 이온투과도에 미치는 전장의 영향을 나타냈다. 본 연구에서 사용한 모든 이온종들에 대해 10 kV까지는 전장의 세기에 비례하여 증가하다가 그 이후에는 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 제막시 전장인가로 인해 블렌드막 중 GEL domain이 전장인가 방향(막 두께 방향)으로 연신 배향되어, 그 결과 막의 곡률(tortuosity)이 감소하기 때문에 투과도가 증가한 것으로 생각

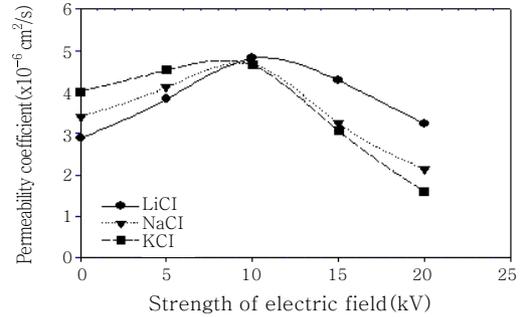


Figure 4. Influence of electric field strength on salt permeability coefficients for PVA/GEL (70/30) blend membranes (annealing condition : 150 °C, 15 min).

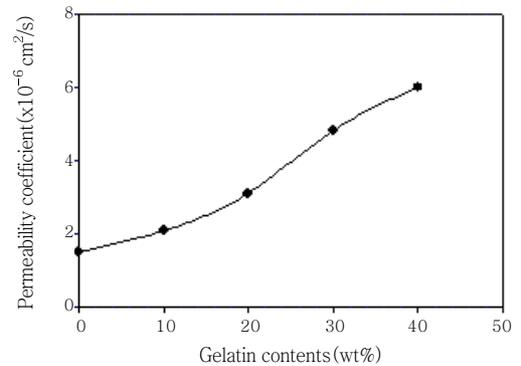


Figure 5. Influence of GEL contents on salt permeability coefficients for PVA/GEL blend membrane (annealing condition : 150 °C, 15 min).

된다. 그러나 10 kV 이상의 전장을 인가한 경우에는 이와 같은 곡률을 감소 효과보다는 팽윤거동에서 설명한 바와 같이 막의 결정화도의 증가 효과가 크게 작용하여 투과도가 감소한 것으로 볼 수 있다.

Figure 5에는 150 °C에서 15분간 열처리한 블렌드막의 LiCl 투과도 계수에 미치는 막 중 GEL 함량의 영향을 나타냈다. 블렌드막 중의 GEL 함량이 증가함에 따라 투과도가 증가함을 알 수 있었다. 따라서 PVA/GEL 블렌드막을 통한 염 이온들의 투과는 열처리로 결정화가 진행된 PVA 매트릭스보다는 GEL domain 영역에서 주로 일어나는 것으로 생각된다.

막 중에 존재하는 GEL domain이 금속염의 투과에 미치는 영향을 알아보기 위해 각종 완충용액에서의 KCl에 대한 투과실험 결과를 Figure 6에 나타냈다. 그림에서와 같이, PVA/GEL 블렌드막의 KCl 투과도 계수는 pH 6에서 극대 값을 보이고, 산성 혹은 염기성 영역으로 갈수록 급격히 감소되었다. 이러한 투과거동은 팽윤거동과는 완전히 반대되는 결과로, 산성 혹은 염기성 영역에서의 팽윤도 증가에 따른 KCl의 용해성 증가효과보다는 막내에 존재하는 관능기들의 해리에 따른 Donnan 배제효과가 더 크게 작용하였기 때문으로 생각된다. 또한 pH 6 부근에서는 GEL 분자사슬이 둥근 막대 형태의 나선구조로 일정하게 배열되어 있어 효과적인 이온투과 통로를 형성하였기 때문으로 해석된다.

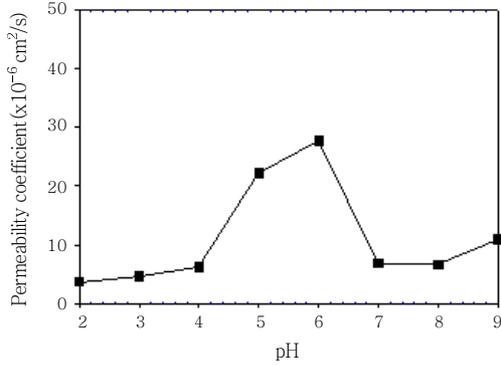


Figure 6. Influence of pH on salt (KCl) permeability coefficients for PVA/GEL (70/30) blend membrane (annealing condition : 150 °C, 15 min).

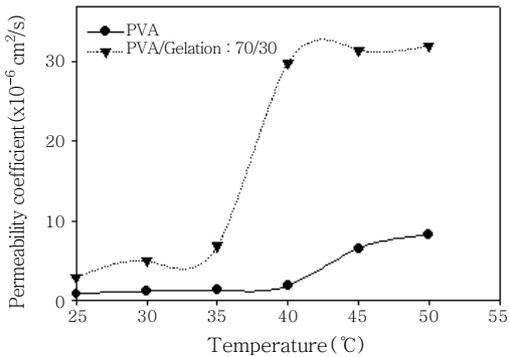


Figure 7. Influence of temperature on salt (KCl) permeability coefficients for PVA/GEL (70/30) blend membrane (annealing condition : 150 °C, 15 min).

Figure 7에는 PVA/GEL (70/30) 블렌드막과 PVA 단일막의 온도에 따른 염 (KCl) 투과거동을 나타냈다. PVA 단일막보다 PVA/GEL 블렌드막에서의 염 투과도계수가 상대적으로 높게 나타난 사실로부터 GEL domain 영역이 주된 이온 투과 channel임을 확인하였다. 또한 본 막계의 특징적인 투과거동으로 PVA/GEL 블렌드막의 경우, 40 °C에서의 급격한 투과도 증가 현상을 볼 수 있었다. 막내의 이온 투과를 주도하고 있는 GEL이 40 °C 이하에서는 helix 구조를 취하고 있지만, 40 °C 이상의 온도에서는 random-coil 구조로 conformation 전이가 일어난다고 보고된 바¹² 있다. 이와 같은 온도 감응성 구조전이에 의해 염이온의 투과도가 증가한 것으로 생각된다.

결론

본 연구에서는 생체막계에서 보여지는 고도의 선택투과성을 합성막계에 모방하기 위한 모델로서 PVA/GEL 블렌드막을 고전장하에서 제조하여 알칼리 금속염들에 대한 투과특성을 조사하였다.

블렌드막 중 GEL 함량이 증가함에 따라 팽윤도가 선형적으로 증가하여, 막의 팽윤이 주로 GEL domain 영역에서 이루어지고 있음을 알 수 있었다. 또한 제막 중 인가된 전장의 강도가 증가함에 따라 팽윤도는 감소하였다. 침지 용액의 pH가 변함에 따라 블렌드막은 pH 6 부근에서 최소의 팽윤도를 보였으며, 이보다 산성 영역 혹은 염기성 영역으로 갈수록 팽윤도는 증가하였다.

금속염들의 투과실험 결과, 블렌드막 중의 GEL 함량이 증가함에 따라 투과도가 증가함을 알 수 있었다. 제막시 전장을 인가하게 되면 블렌드막 중 GEL domain이 전장인가 방향(막 두께 방향)으로 연신 배향되어, 그 결과 막의 곡률(tortuosity)이 감소하여 이온 투과도는 증가하였다. 그러나 10 kV 이상의 전장을 인가한 경우에는 이와 같은 곡률 감소 효과보다는 막의 결정화도의 증가 효과가 크게 작용하여 투과도는 감소하였다. 완충용액 내에서의 블렌드막의 KCl 투과도 계수는 pH 6에서 극대 값을 보이고, 산성 혹은 염기성 영역으로 갈수록 급격히 감소하였다. 특히 온도에 따른 금속염 투과거동에서 40 °C를 기점으로 KCl 투과도 계수가 약 5배 정도 급격히 증가함을 보여, 온도감응성 생의용 재료로의 이용 가능성이 기대된다.

참고 문헌

1. J. P. Behr and J. M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 6108 (1973).
2. K. Maruyama, H. Tsukube, and T. Araki, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 3246 (1980).
3. P. J. Lauger, *J. Membrane Biol.*, **57**, 163 (1980).
4. S. J. Singer and G. L. Nicolson, *Science*, **175**, 720 (1972).
5. W. R. Penrose, R. Zang, and D. K. Oxender, *J. Biol. Chem.*, **245**, 1432 (1970).
6. S. Higuchi, T. Mozawa, M. Maeda, and S. Inoue, *Macromolecules*, **19**, 2263 (1986).
7. A. M. Liguori, *J. Membrane Sci.*, **3**, 357 (1978).
8. E. Pefferkorn, A. Schmitt, and R. Varogui, *Biopolymers*, **21**, 1451 (1982).
9. H. F. Mark, *Encyclopedia of Polymer Sci. & Tech.*, John Wiley & Sons., NY, vol. 7, p.446 (1967).
10. T. Miyata, *Membrane*, **10**, 268 (1985).
11. P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell Univ. Pre., London, p.576 (1953).
12. P. N. Prasad, J. E. Mark, S. H. Kandil, and Z. H. Kafafi, *Science and Technology of Polymers and Advanced Materials*, Plenum, NY, p.449 (1998).