

개질화된 Poly-L-Cysteine계 복합막의 기체투과특성

한 병 학 · 이 순 홍 · 김 계 용

한양대학교 공업화학과

(1990년 2월 19일 접수)

Gas Permeability of Modified Poly-L-Cysteine Composite Membranes

B. H. Han, S. H. Lee, and K. Y. Kim

Dept. of Industrial Chemistry, College of Eng., Hanyang Univ., Seoul 133-791, Korea

(Received February 19, 1990)

요 약 : Poly-L-cysteine (PC) 및 그 유도체로서 poly-S-benzyl-L-cysteine (PBC), poly-S-carbobenzoxyl-L-cysteine (PCBC)을 합성하여 이를 막소재로 gas/gas system 및 water/water system에서의 기체투과특성을 검토하였다. Water/water system에서 polypeptide chain의 degradation 방지 및 물리적 성질을 보완하기 위하여 지지체로 aromatic copoly (amide-ester) (PA)를 합성하여 복합막 (composite membrane)을 제조하였다. 복합막의 제조방법 및 유도체의 side chain 변화에 따른 기체투과특성을 검토한 결과 산소의 투과계수(P_{O_2})는 gas/gas, water/water system 모두 $PC < PBC < PCBC$ 순으로 증가하였고 gas/gas system에서의 질소에 대한 산소의 선택도 (P_{O_2}/P_{N_2}) 및 가스상태의 산소의 투과계수에 대한 용존상태의 산소의 투과계수비 (Pw/Pg)는 $PCBC < PBC < PC$ 순으로 증가하였다.

Abstract : As a membrane material, namely, poly-S-benzyl-L-cysteine(PBC) and poly-S-carbobenzoxyl-L-cysteine (PCBC) were synthesized by modifying Poly-L-cysteine(PC). Thin film composite membranes of PC, PBC and PCBC were prepared by casting dilute solutions of polymer on aromatic copoly(amide-ester) (PA) support, and their permeability characteristics to gaseous oxygen and dissolved oxygen in water were measured. The permeability coefficients of gaseous oxygen in gas/gas system (P_g) and dissolved oxygen in water/water system (P_w), P_w/P_g , and the selectivity of oxygen to nitrogen (P_{O_2}/P_{N_2}) depend on the properties of the side chains of the coated polymers. Both P_g and P_w increase with increasing length of the side chains, in the order of $PC < PBC < PCBC$. However, P_{O_2}/P_{N_2} and P_w/P_g increase in the order of $PCBC < PBC < PC$.

서 론

고분자막을 통한 기체투과특성에 관한 연구와 투과에 미치는 인자 및 mechanism의 연구는 많은 연구자들에 의해 활발히 진행되어 왔으며¹ 합성 폴리

펩티드 막을 통한 기체투과특성에 관해서도 많은 연구보고가 있다.^{2,3} 특히 폴리펩티드는 생체물질로서, 의용막에 사용될 때 생체와의 친화성이 좋을 것으로 예상되어 gas-gas system에서의 기체투과특성과 water/water system에서의 물에 용존된 기체의 투과

특성연구를 통해 콘택트렌즈, 인공폐,⁴ 인공피부^{5,6} 등의 소재로 응용이 검토되고 있다.

막의 구조에서의 발전 또한 기체분리공정에 주종을 이루던 비다공성막에서 미세다공성막을 거쳐 1960년 Loeb와 Sourirajan에 의한 비대칭성막의 개발로 막의 일대혁신을 가져왔다.⁷ 복합막은 선택성을 갖고 있는 비다공성의 능동층과 능동층을 지지하며 선택성에 큰 영향을 주지 않는 지지층으로 구성되어 있다. 또한 극히 얇은 막막의 제조기술의 발전으로 서로 다른 분리능력을 갖고 있는 물질로 구성된 복합막의 제조도 가능하게 되었다.

본 연구에서는 water/water system에서 poly-L-cysteine 및 그 유도체 막이 직접 전극에 달라 일어나는 폴리펩티드 chain의 degradation을 방지하기 위하여 지지체로 aromatic copoly (amide-ester)를 합성하여 복합막을 제조하였다. 복합막의 제조방법에 따른 표면구조와 poly-L-cysteine 및 유도체의

side chain 변환, 실험조건 등에 따른 투과특성을 검토하였다.

실 험

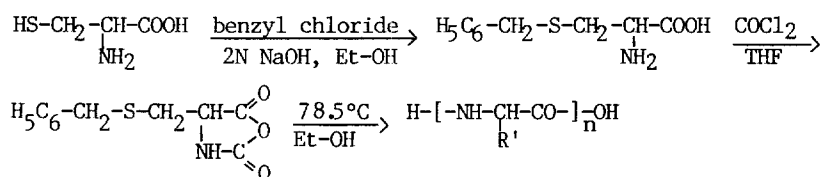
시 약

L-cysteine은 일본 Junsei Chemical Co. 제품(특급시약)을 감압 건조하여 사용하였다. Carboben-zoxy chloride와 benzyl chloride는 일본 화공순약공업(주) 제품(특급시약)을, trichloromethyl chloro-formate는 Hodogaya Chemical Co. 제품을 사용하였 다. 그 외의 시약들은 1급시약을 정제 또는 그대로 사용하였다.

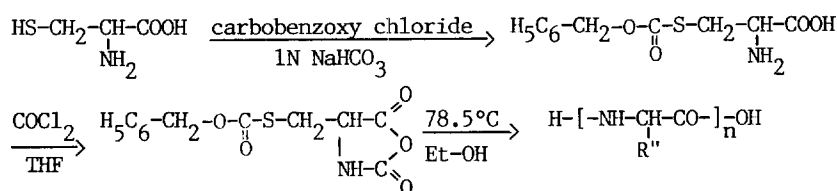
합성

PC 및 그 유도체의 합성방법은 Scheme 1에 나타났다.

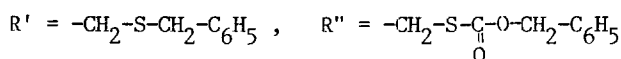
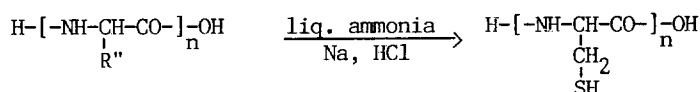
Poly-S-benzyl-L-cysteine



Poly-S-carbobenzoxy-L-cysteine



Poly-L-cysteine



Scheme 1. Synthesis of poly-*L*-cysteine and their derivatives.

PBC의 합성⁸

L-cysteine hydrochloride 7.8g을 2N NaOH 50 ml와 ethanol 60ml의 혼합용액에 녹인 후 benzyl chloride 7g을 넣고 반응시키면 침전물이 생성한다. 이 침전물의 PH를 6-7로 조절하고 냉각시킨 후 증류수, ethanol, ether로 세척하여 열수와 냉수로 재결정을 반복하면 약 90%의 수율로 *S*-benzyl-*L*-cysteine이 생성된다. Phosgene법에 의해 *S*-benzyl-*L*-cysteine-*N*-carboxy anhydrous를 제조하여 75°C의 ethanol 중에서 중합하여 PBC를 합성하였다.

PCBC의 합성⁸

1N sodium bicarbonate 100ml에 *L*-cysteine hydrochloride 8.8g을 용해시킨 후 0°C로 유지시키고 50ml의 ether를 넣으면 층분리가 일어난다. 여기에 carbobenzoxy chloride 8.6g을 넣어 격렬히 교반한 후 반응온도를 10°C로 올려 1시간이상 교반하면 침전물이 생기며 세척, 재결정 과정을 통해 *S*-carbobenzoxy-*L*-cysteine이 얻어진다. 이하의 과정은 PBC의 중합과정과 동일한 방법으로 PCBC를 합성했다.

PC의 합성⁹

PC는 PCBC의 decarbobenzoxylation에 의해 합성하였다.

PCBC 1.12g을 100ml의 liquid ammonia에 분산시킨 후 sodium sand 0.6g을 소량씩 첨가하면서 반응액이 푸른색으로 변할때까지 교반한다. 미반응 sodium은 소량의 ammonium chloride로 제거시킨 후 liquid ammonia를 증발법으로 제거시키고 잔유물은 air-free water에 녹인다. 이 수용액을 ether로 세척하고 농축염산으로 산성화시켜 alcohol, peroxide-

free ether로 세척한 후 건조하여 PC를 합성한다.

PA의 합성

지지체로 사용한 PA의 합성은 전보¹⁰와 같다.

중합체의 확인

합성한 중합체를 각각 dichloroacetic acid (DCA)에 용해시켜 필름상으로 제조한 후 IR spectrophotometer (Nicolet 5DX FT-IR)에 의해 구조를 확인하였다.

지지체막의 제조

감압건조한 PA를 5 wt%의 리튬클로리드를 첨가한 *N,N*-디메틸아세트아미드 (DMAc)에 8 wt%로 용해시켜 기포를 제거한 후 유리판 위에서 spacer로 막두께를 일정하게 조절하여 유연법에 의해 제막하였다. 이때 유연속도는 20cm/sec 정도이다. 40°C에서 3일간 감압 건조한 막을 물에 담그어 리튬클로리드 추출후 유리판으로 부터 분리하였다. 얻어진 막의 두께는 약 35 μ m이었다.

복합막의 제조

합성한 폴리머들을 DCA에 10% (wt)로 용해시켜 제막용액을 만들었다. 각각의 제막용액을 제막한 PA 지지체막 상에 코팅방법을 달리하여 용매증발법에 의해 24시간 건조 후 복합막을 제조하였다. 복합막은 각각 PA-S-CBC, PA-S-BC, PA-S-C로 명명하였다. 본 실험에 사용한 지지체 및 복합막의 특성은 Table 1과 같다.

기체투과성의 측정

기체투과장치의 개략도를 Fig. 1에 나타냈다. 재료는 stainless steel이며, 유효막 면적은 2.54cm²이었다. Fig. 1에서와 같이 고압의 gas cylinder로부터 나온 feed gas는 line regulator로 조절된 일정한 압

Table 1. Charaterization of Samples

	PA	PA-S-CBC	PA-S-BC	PA-S-C
Inherent Viscosity	4	1.74 ^a	1.84 ^b	1.72 ^c
Casting Solvent	DMAc*+LiCl	DCA**	DCA	DCA
Thickness of Membrane (mm)	0.038 ⁺ (0.036) [#]	0.065(0.062)	0.055(0.052)	0.053(0.051)
Degree of Hydration	0.034	0.055	0.039	0.031

^a PCBC, ^b PBC, ^c PC, *dimethylacetamide, **dichloroacetic acid, ⁺ wet state, [#] dry state

력으로 test cell로 들어가게 된다. Test cell 속의 막을 통과한 기체의 양은 bubble flowmeter로 측정하여 투과계수를 구하였다. 온도는 투과 cell을 항온조에 넣어 조절하였다.

용존산소 투과성의 측정

용존산소 투과장치의 개략도를 Fig. 2에 나타냈다. Fig. 2에서 보는바와 같이 산소전극은 증류수속에 수직으로 넣고 $-0.7V$ 에서 조작하여 전류량의 변화를 potentiostat/galvanostat (EG & G Co., Model 173)로 측정하였다. 측정전에 백금전극을 오염방지를 위해 깨끗이 닦고, 증류수는 질소가스를 넣어 산소 및 다른 용존가스 제거 후 산소가스로 포화시킨다. 투과계수 $P[\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}]$

는 아래의 식에 의해 계산했다.

$$P = i_{\infty} L / NFAPs$$

i_{∞} 는 투과곡선의 정상상태 전류, L 은 막두께, N 은 반응의 molar 단위당 전자수 (본실험에서는 4), F 는 Faraday 상수, A 는 양전극의 면적 (본실험에서는 0.196cm^2), Ps 는 증류수속의 산소분압이다.

결과 및 고찰

합성중합체의 확인

Fig. 3에 합성중합체들의 IR-spectra를 나타냈다. PBC와 PCBC의 IR-spectrum에서 방향족 화합물의 단일치환 특성피크가 700cm^{-1} 에서 나타났으며, 1629cm^{-1} 에서 amide I, 1520cm^{-1} 에서 amide II 결합 특성피크를 확인하였다. 또 1713cm^{-1} 에서의 carbobenzoxyate group의 특성피크가 PCBC에서 나타났으나 PC의 IR-spectrum에서는 소멸되었고, 2530cm^{-1} 에서 thiol group의 특성피크를 확인하였다.

복합막의 제조법

지지체인 PA막에 합성중합체 용액을 코팅하는 방법으로 blushing, spinning, casting 법을 사용하였다. 각 방법에 따라 제조한 복합막의 표면을 시차주사전자현미경 (JEOL, JSM-35CF)으로 확대한 모습을 Fig. 4에 나타냈다. Fig. 4(a)는 지지체인 PA막의 다공성 표면을 보여주고 있다. Fig. 4(b)는 blu-

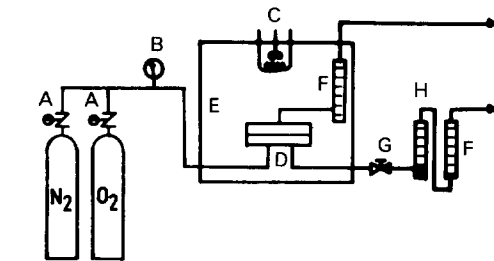


Fig. 1. Membrane test apparatus for the gas permeability : (A) line regulator, (B) pressure gauge, (C) heating element, (D) test cell, (E) constant temperature box, (F) soap-bubble flowmeter, (G) micro-valve, (H) rotameter.

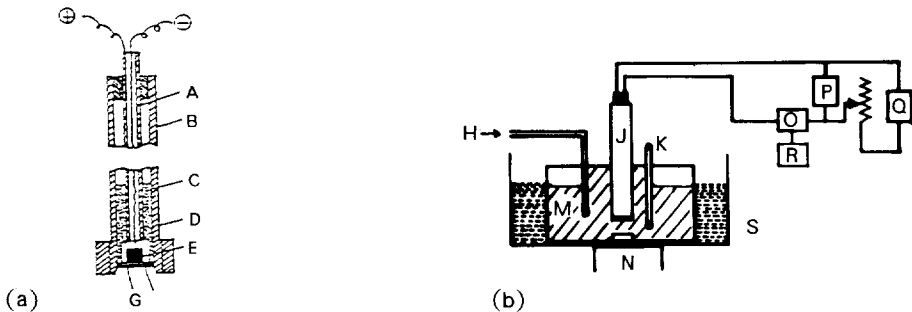


Fig. 2. (a)Cross-sectional view of electrode and (b) schematic diagram of experiment : A, Ag anode ; B, outer tube(stainless steel) ; C, 0.5N KCl solution ; D, insulator ; E, Pt cathode ; F, membrane ; G, support ; H, N_2 or O_2 inlet ; J, electrode ; K, thermometer ; L, glass equipment ; M, distilled water ; N, magnetic stirrer ; O, microammeter ; P, voltmeter ; Q, dry cell ; R, recorder ; S, water bath.

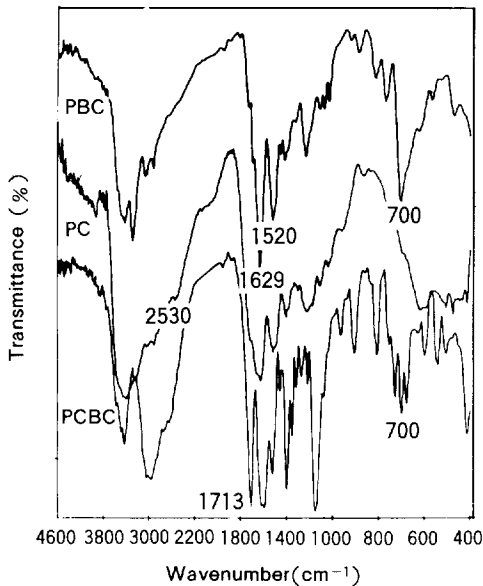


Fig. 3. IR spectra of PC, PBC and PCBC.

shing한 표면사진으로 전체적으로 불균일하게 코팅 되었으며, Fig. 4(c)는 spinning한 표면사진으로 얇 게 박막화가 가능했으나 지지체의 다공성 부분을 완 전히 코팅하는데 수회 반복해야 하는 어려움이 있었 다. Fig. 4(d)는 지지체위에 바로 casting한 표면사 진으로 코팅이 1회에 균일하게 되어 본 실험에서는 복합막의 제조에 casting법을 사용하였다.

기체투과성

Table 2에 각 복합막의 건조상태에서 기체투과특 성을 측정하여 나타냈다. PA 지지체 막은 매우 po- rous하여 기체를 아무 저항없이 투과시켜 각 복합막 의 투과계수는 폴리설퍼드 막만의 두께로 계산했다. 각 복합막의 투과계수는 산소 및 질소 모두 $10^{-11}[\text{cm}^3 (\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}]$ 정도였고 질소에 대한 산소의 선택도는 1.3~1.9의 값을 가져 실용적 응용 의 기대에는 미치지 못하였다. 그러나 측쇄에 따른 기체투과특성은 측쇄의 크기에 따라 PCBC, PBC,

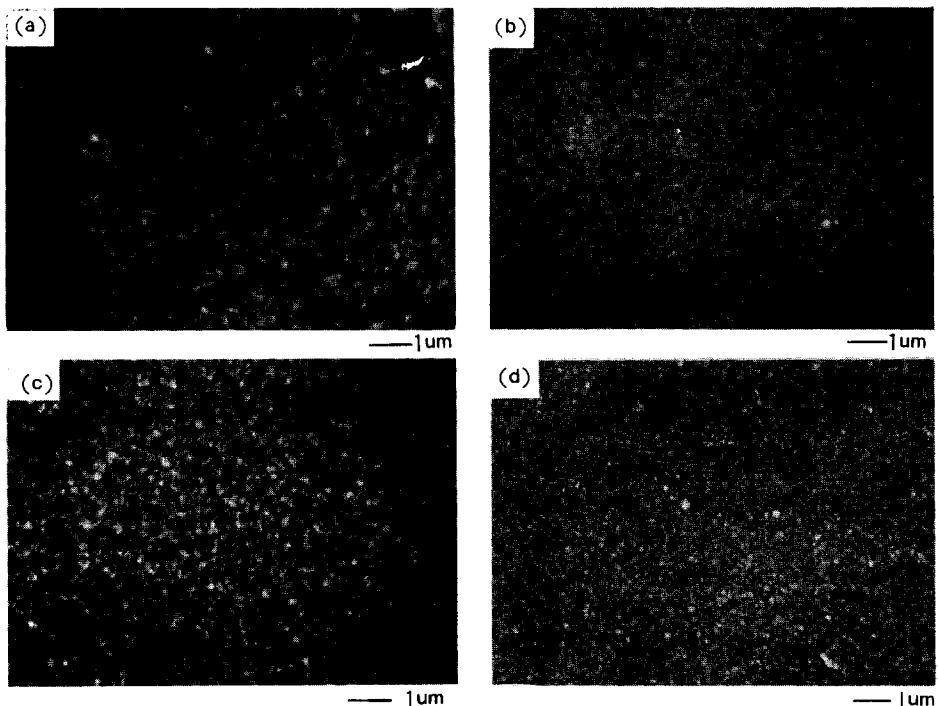


Fig. 4. SEM photomicrographs of surface of composite membranes according to coating methods : (a) sup- port, (b) blushing, (c) spinning, (d) casting.

PC의 순으로 투과계수가 증가했으며 선택도는 PC의 경우가 가장 컸는데 이는 측쇄의 thiol group이 질소보다는 산소와의 친화성이 크기 때문으로 생각된다. Fig. 5에 압력에 따른 산소투과계수의 변화를 나타냈다. 압력은 측쇄의 운동에 영향을 미치지 않으므로 투과계수의 변화가 거의 없었고, 본 실험에 사용된 복합막들은 균질막임을 확인할 수 있었다. 균질막을 통한 기체의 투과는 조작온도의 변화에 따른 측쇄의 운동에 따라 확산거동에 변화를 가져오게 된다. 온도에 따른 투과계수의 변화를 Fig. 6에 나타냈다. 온도증가에 따라 측쇄의 운동이 활발해지고 이에 따라 기체가 보다 용이하게 확산하여 투과계수가 증가한다. 이러한 경향은 PCBC 복합막의 경우 가장 컸는데 이는 상대적으로 큰 측쇄를 가져 side chain

mobility의 증가에 원인이 있는 듯 하다.

용존산소투과성

각 복합막의 용존산소투과도를 조작시간에 따른 전류변화로 측정하였다. 표면층을 양극에 직접 접촉시킨 경우에는 표면층이 전해액에 용해되어 산소투과도가 정상상태에 도달하지 못했다. 이는 양극에서 산소의 환원반응에 의해 생성된 히드록실 이온이 복합막 표면층의 펩티드쇄를 가수분해하기 때문에 표면층의 두께가 조작시간에 따라 감소되는데 원인이 있다. 한편 각 복합막의 지지층을 양극에 접촉시킨 경우 10분정도 후에 정상상태에 도달했다.

Fig. 7에 PCBC 복합막의 산소투과도를 0~40℃에서 전류량으로 측정하여 나타냈다. 실험온도 범위에서 전류량은 약 10분 후에 정상상태를 보였으나 30℃ 이상에서는 정상상태에서 조작시간 증가에 따라 약간씩 전류량이 증가했다. 그러므로 산소투과도는 측정 10분후의 정상상태의 전류값으로부터 구했다.

측정온도 변화에 따른 각 복합막의 산소투과도를 Fig. 8에 나타냈다. 측정막 모두 온도증가에 따라 산소투과도가 증가했다. 산소투과도는 측쇄의 크기에 따라 PCBC > PBC > PC의 경향을 보였다. 이는 건조막의 기체산소투과와 같이 습윤막의 용존산소투

Table 2. Permeability of Oxygen and Nitrogen Gas through Composite Membranes in Gas/Gas System at 20℃

Sample	$\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$		$P_{\text{O}_2}/P_{\text{N}_2}$
	$\text{O}_2 (\times 10^{10})$	N_2	
PA-S-CBC	0.56	0.43	1.3
PA-S-BC	0.23	0.14	1.6
PA-S-C	0.15	0.08	1.9

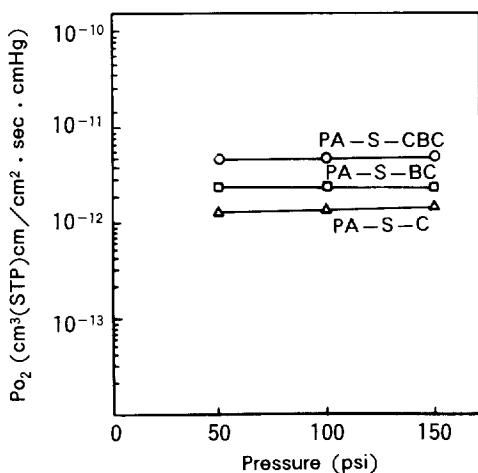


Fig. 5. The effect of pressure on the oxygen permeability coefficients for composite membranes in gas/gas system at 20℃

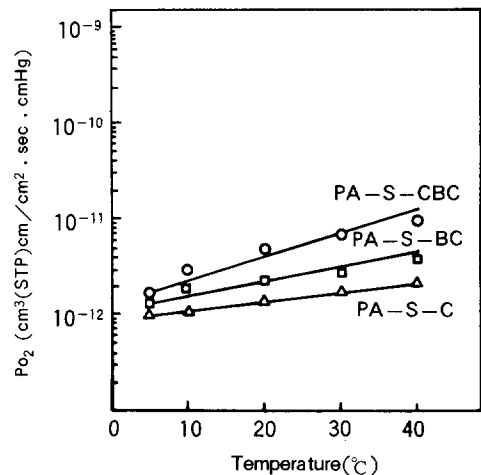


Fig. 6. The effect of temperature on the oxygen permeability coefficients for composite membranes in gas/gas system at 50 psi.

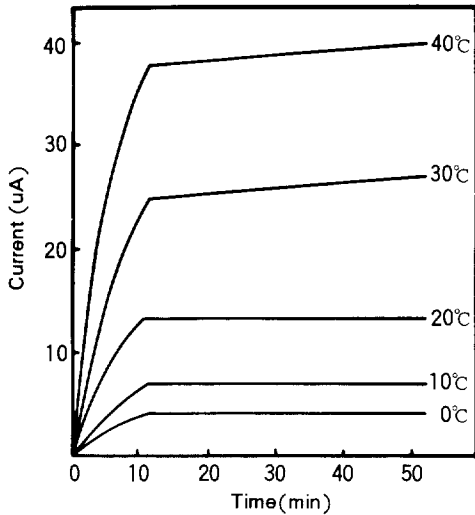


Fig. 7. Permeation curves for PA-S-CBC membranes in water/water system.

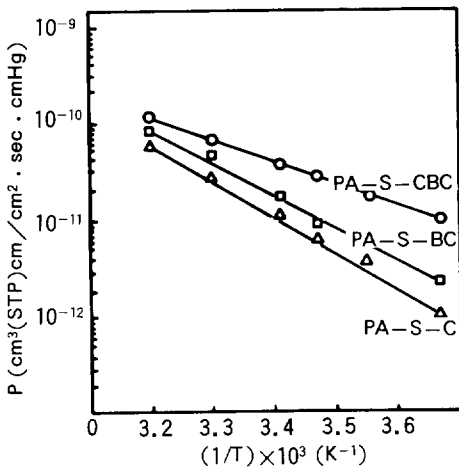


Fig. 8. Temperature dependence of oxygen permeability coefficients for composite membranes in water/water system.

과에도 측쇄의 크기에 따른 side chain mobility가 관여하고 수화도 증가에 따라 기체의 확산성이 증가하기 때문으로 생각된다.

기체산소와 용존산소의 투과성 비교

Table 3에 각 복합막의 기체산소투과특성 및 용존산소투과특성을 나타냈다. 기체산소투과도(P_g)와 용존산소투과도(P_w)는 PCBC 복합막이 가장 컸다.

Table 3. Permeability of Dissolved Oxygen and Gaseous Oxygen through Composite Membranes at 20°C

Sample	$\frac{\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}}{P_w \quad (\times 10^{10}) \quad P_g}$		P_w/P_g
	P_w	P_g	
PA-S-CBC	3.42	0.56	6.1
PA-S-BC	2.01	0.23	8.7
PA-S-C	1.59	0.15	10.6

이는 큰 측쇄의 운동성 이외에 수화도가 커서 PCBC 복합막내의 물이 가스제로서 작용하여 산소투과도에 영향을 미친것으로 생각된다.

한편 PC복합막은 측쇄의 운동성 및 수화도가 PCBC, PBC 복합막에 비해 떨어지므로 P_w 와 P_g 는 가장 작은 값을 가지나 PC가 갖는 thiol기가 산소와의 친화성이 좋으므로 자체의 수화도 및 측쇄의 운동성이 상대적으로 적어도 용존산소투과도에 대한 기체산소투과도의 비(P_w/P_g)는 커진다. 또 각 복합막의 P_w 가 P_g 에 비해 큰 것은 습윤상태에서 막내의 물이 측쇄의 운동성을 건조상태의 막에 비해 향상시키고 가스제역할을 하여 산소분자의 확산을 보다 쉽게 해주기 때문으로 생각된다.

결론

이상과 같이 poly-L-cysteine의 개질 및 그 복합막의 기체투과특성에 관한 연구를 통해 다음의 결과를 얻었다.

1. 복합막의 제조시 casting법에 의해 지지체의 다공성부분을 균일하게 코팅할 수 있었다.
2. 주사전자현미경에 의한 복합막의 모폴로지는 PA 지지체막은 다공성 구조이며, 개질 poly-L-cysteine 활성층막은 dense한 구조로 구성된 것을 확인하였다.
3. Gas/gas, water/water system에서의 산소의 투과계수는 $PC < PBC < PCBC$ 순으로 증가하였다.
4. Gas/gas system에서의 질소에 대한 산소의 선택도 및 가스상태의 산소의 투과계수에 대한 용존산소의 투과계수비는 $PCBC < PBC < PC$ 순으로 증가하였다.

참 고 문 헌

1. H. Yasuda, C. E. Lamaze. *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 595 (1972).
2. N. Minoura, Y. Fujiwara, and T. Nakagawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 1593 (1978).
3. N. Minoura, Y. Fujiwara, and T. Nakagawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 965 (1979).
4. T. Kawai, T. Nohmi, and K. Kamide, *Polym. Prep. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.*, **20**, 309 (1979).
5. C. J. Buckley, C. E. Chambers, et al., *Trans. Am. Soc. Artif. Intern. Org.*, **17**, 416 (1971).
6. C. W. Hall, M. Spria, et al., *Trans. Am. Soc. Artif. Intern. Org.*, **16**, 12 (1970).
7. S. Loeb and S. Sourirajan, UCLA Rep. 60 (1960).
8. E. R. Blakley, A. K. Summer, and E. Y. Spencer, *Canad. J. Tecnol.*, **30**, 258 (1952).
9. A. Berger, J. Noguchi, and E. Katchalski, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 4483 (1956).
10. K. Y. Kim and J. I. Kim, et al., *Hwahak Konghak* **27**, 339 (1989).