

〈研究論文(學術)〉

## Silk Fibroin 막에 관한 연구(III)

— Silk Fibroin 막의 Alkali Metal Ion 선택투과성 —

최해욱 · 성우경\* · 박수민\*\* · 김경환\*\*

밀양산업대학교 이공학부 전섬유학과

\*경북산업대학교 섬유공학과

\*\*부산대학교 공과대학 섬유공학과

(1994년 11월 20일 접수)

## Studies on Silk Fibroin Membranes(III)

— Permselectivity of Alkali Metal Chlorides through Silk Fibroin Membrane —

Hae Wook Choi, Woo Kyung Sung\*, Soo Min Park\*\* and Kyung Hwan Kim\*\*

*Department of Silk Textiles, College of Engineering, Miryang National University, Miryang, 627-130, Korea*

*\*Dept. of Textile Engineering, Kungpook Sanup University, Daegu, 701-702, Korea*

*\*\*Dept. of Textile Engin., College of Engin., Pusan National Univ., Pusan, 609-735, Korea*

(Received November 20, 1994)

**Abstract**—The permselectivity of alkali metal chlorides through silk fibroin membrane was investigated at 25°C. The Permeability coefficients were found to increase in a sequence of LiCl < NaCl < KCl < CsCl. This sequence was explained by considering the partition and the hydrophilic membrane. The dependence of the permeability on the salts concentration was interpreted by means of TMS theory. The ionic mobility ratio of alkali metal chlorides through this membrane decreased with the increase of the Stokes radius. The Effectiveness of the charged density was found to depend on the ionic species. The greater the Stokes radius the larger the effective charge density of membrane.

### 1. 서 론

과학과 기술의 발전과 물질이용의 다양성의 증대에 수반하여 목적으로하는 물질을 취득하기 위하여 선택적 분리기술에 대한 요구는 점점 높아가고 있다. 한편 현대사회가 직면하고 있는 기본적인 문제인 자원, 에너지, 환경에 직접적으로 연관하여 고도의 능력을 가진 선택적 분리기술은 시대적 요청이며 이들의 양측면으로 부터의 요구에 공통하는 것은 높은 선택성으로, 저에너지 및 간단한

조작으로 어떻게 하여 목적물질을 분리할까 하는 것이다. 이점에서 분리막에 의한 분리방법은 한층 합목적적 방법이라고 할 수 있다.

이러한 목적으로 고분자 분리막의 응용성을 높이기 위해서는 고분자의 분자설계에 기초한 이온의 수착, 확산, 투과기구에 관한 연구가 몇몇 연구자에 의하여 보고 되고 있다.

Pusch등<sup>1)</sup>은 비대칭성 셀룰로즈 아세테이트 막의 하전좌석의 효과를 검토하기위하여 약이온교환수지의 유효고정하전 밀도, 수용액의 이온강도, 카운터

이온의 이온가 및 외부전해질 용액의 농도에 강하게 의존함을 보고하였다.

카르복실기를 도입한 셀룰로즈막에 있어서의 Sodium chloride의 확산과 수축기구는 Vink<sup>2)</sup>에 의하여 검토 보고되었다. 높은 전해질 농도영역에서 막내의 투과종의 확산거동은 용액내의 확산거동과 비슷하고 낮은 농도범위에서는 도난(Donnan)배제로 인한 카운터 이온의 확산계수의 감소현상이 관찰 되었음을 보고 하였다.

Sunu등<sup>3)</sup>은 비대칭 셀룰로즈막의 염과 물의 투과성을 측정하여 알카리금속 이온들의 상대이동도를 산출하였다. 이것은 이온의 상대용해도로써 조절 가능하다고 보고하였다.

Petropoulos등<sup>4)</sup>은 셀로판-sodium chloride계에 있어서 이온의 선택적 분리효과를 검토하였다. 이 분리막은 카운터이온에 대하여 높은선택성을 나타냈으며, 이들 이온들 사이에서는 높은 이온가가 더욱 선택성이 증가하였다. 특히 이들 이온과 상호작용이 센 이온기를 막에 도입하므로써 높은 친화력으로 분리효과가 컸음을 보고하였다.

한편 막내에서의 단순이온의 자기확산은 막내의 전기 포텐셜의 변화임을 보이고 있는데, 높은 전해질 용액에서는 코-이온 및 카운터 이온의 투과는 용액중에서의 거동과 유사하다고 보고하고 있다<sup>5)</sup>.

일반적으로 투과성의 변화는 초기의 용해성과 밀접한 관련이 있고 투과계수는 용해도계수에 의존하고 있다. 막의 선택성은 인지되는 용해질용액에서는 코이온보다 카운터 이온쪽이 높다. 이러한 것은 다가이온 일수록 더 크며 이온 선택성의 복잡함을 시사하고 있다<sup>6)</sup>.

따라서 본연구에서는 이상의 내용을 고려하여 이온선택성투과기능막의 개발을 위하여 하전 silk fibroin막에 대한 알카리금속염의 흡착및 투과성을 조사하였다. 아울러 고분자막중의 고정이온해리기와 투과이온과의 상호작용 및 막중의 저분자 이온의 선택투과성을 검토하였다.

## 2. 실험

### 2.1 재 료

실험에 사용한 건피브로인막을 전보<sup>7)</sup>와 같이

하여 건피브로인 수용액으로 부터 사용하였다.

생사(Bombyx mori)를 다음과 같은 방법으로 정련한 다음 용해시켰다. 먼저 온수에 충분히 습윤시킨 시료를 0.3% sodium oleate수용액으로 95℃에서 2시간 정련하고 열수로서 수세한 다음, 0.1% sodium oleate수용액으로 1시간 정련하고 다시 열수로서 수세하고 0.05% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 수용액에서 15분간 처리하였다. 이후 열수로 수회 수세하여 정련제를 완전히 제거시킨 시료를 9.3 M LiBr 수용액중에서 40℃, 1시간(액비30:1)처리하여 용해시켰다. 건피브로인 용해액을 G-3glass filter를 사용하여 불용해물을 감압 여과한 다음 건피브로인 용해액을 cellulose visking tube(Sigma Co. 250-7 $\mu$ )내에 넣고 이온 교환수로서 3일간 투석하여 염을 제거하였다. 탈염 여부는 0.1M AgNO<sub>3</sub> 수용액(W/V)으로 확인하였다.

막을 얻기 위하여 건피브로인 수용액을 송풍방법으로 농축시킨 다음 일정한 면적으로 구획된 두께 10mm acryl plate위에 일정량의 액을 투입 casting하고, 실온에서 3일간 건조시켰다. 이렇게 하여 얻은 건피브로인 막은 수용성으로 물속에서 용해하고 gel화 하는 성질을 보였다. 건피브로인 수용액의 농도는 건조시킨 막의 중량과 투입한 건피브로인 수용액의 체적으로 계산한 바 약 5.5% 정도였다.

수용성 건피브로인막을 4각형의 아크릴틀에 고정시킨 다음 밀폐된 항온조의 공간내에 넣고 소정시간 동안 처리하였다. 공간내의 온도는 30℃, 습도는 100% RH를 유지시켰다. 이렇게 하여 제조한 막의 함수율은 0.45이며 막 두께는 102 $\mu$ m였다.

투과종으로는 알카리메탈 금속염(LiCl, NaCl, KCl, CsCl)을 특급시약 그대로 사용하였다.

### 2.2 흡착평형

흡착평형 실험은 25℃에서 파이릭스 튜브내에서 항온조 내에서 행하였다. 흡착된 염의 양은 전도도법으로 측정, 정량하였다.

### 2.3 투과속도 실험

투과속도 실험은 2실형 투과 cell을 이용하였다.

2실형 투과cell은 막으로 분리된 2실로 조합 하였으며 각 챔버에는 교반형 마그네틱 스타이어를 넣어 교반시켰다. 투과량은 전도도법으로 일정시간마다 측정하였으며 투과수용액은 항온조에서 25°C를 유지시켰다. 투과실험중 업스트림 농도와 다운스트림 농도의 비는 0.02를 초과하지 않도록 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 평형흡착

평형상태에서 외부염의 농도에 대한 막내의 염의 흡착농도의 변화상태를 Fig. 1에 나타내었다. r-c의 프로트로 부터 LiCl > NaCl > KCl > CsCl의 순서로 분배계수의 증가를 보이고 있다. 이것은 막내의 염의 흡착량이 본 실험 범위내에서 수화된 염의 부피에 의존함을 나타내고 있다. Fig에서 알수 있는 바와 같이 r-c의 프로트는 분배형이며 기울기로 부터 분배계수를 구하여 CsCl에 대하여 1.04를, LiCl에 대하여서는 1.07의 값을 얻었다.

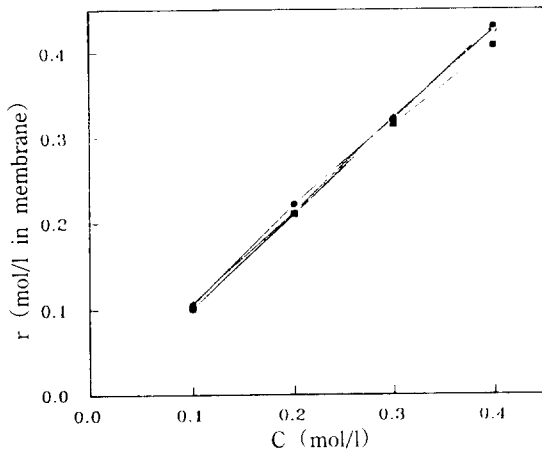


Fig. 1. Isotherm for binding of alkali metal chloride into fibroin membranes at 25°C.

△ : LiCl, ○ : NaCl, ● : KCl, ■ : CsCl

#### 3.2 선택투과특성

알카리 금속염의 용질의 투과실험으로부터 fib-

roin막의 투과계수를 구하고 업스트림 농도에 투과계수의 변화량을 Fig. 2에 나타내었다. 낮은 외부염의 농도범위내에서는 Donnan배제로 인하여 투과량의 변화는 적었고, 그반면에 높은 농도에서는 투과계수는 급속히 증가하여 포화치를 나타내었다. 외부염농도에 대한 투과계수의 의존성은 LiCl < NaCl < KCl < CsCl의 순으로 나타났다. 이것은 동일한 막내에서의 cation의 확산계수는 염이온의 카치온의 수화반경에 의존하는 것을 시사하고 있다. 이와같은 의존성은 막의 미세 거시구조와 막내의 하전량에 따라 변할 수 있고 그와 다른계에서의 합성하전막의 저분자염의 경우와 같은 경향을 보이고 있다<sup>9)</sup>. 이런 현상은 Donnan배제로 설명되고 있다. 그러나, 셀룰로즈 하전막내에서 몇몇의 저분자염류의 투과 경우와는 다른경향을 보이는 결과도 보고되고 있다<sup>9)</sup>.

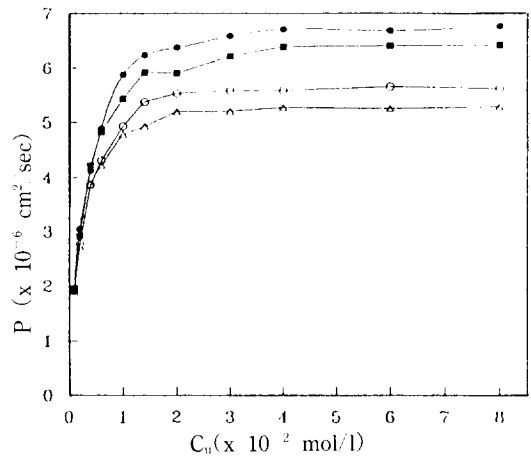


Fig. 2. Permeation coefficients of alkali metal chlorides through fibroin membrane at 25°C.

△ : LiCl, ○ : NaCl, ● : KCl, ■ : CsCl

1가 등가염의 투과계수는 균질 하전막에 대한 Nernst-Planck식<sup>10)</sup>으로 해석 될 수 있다. 이식은 막 매트릭스내에 고정화 하전이 균등히 분포하고 있고 모든 외부염의 농도에 대하여 일정한 값을 가지고 있다는 것을 조건으로 하고 있다.

$$P = \frac{W^+W^-RTX}{W^+ - W^- (C_d - C_u)} \left( \sqrt{1 + 2E_d^2} - \sqrt{1 + 2E_u^2} - U \ln \frac{\sqrt{1 + 2E_d^2} + U}{\sqrt{1 + 2E_u^2} + U} \right)$$

$$Ed = \frac{Cd}{SX} \quad S = \frac{1}{K}$$

$$Eu = \frac{Cu}{SX} \quad U = \frac{W^+ - W^-}{W^+ + W^-} \quad (1)$$

여기서  $W^+, W^-$ 는 카치온 및 아니온의 물 이동도를,  $X$ 는 유효하전농도,  $K$ 는 염의 분배계수를,  $C_u$  및  $C_d$ 는 업스트림 및 다운스트림의 염의 농도를 나타낸다.

$W^+$ 를 식(2)로 나타낼 수 있다고 가정하면

$$W^+ = \theta W_0^+ \quad (2)$$

여기서  $\theta$ 는 막내의 이온의 이동에 대한 방해효과를 나타내는 파라메터이고  $W_0^+$ 는 순수 수중에서의 카치온의 이동도를 나타낸다.

식(2) 및  $U$ 를 이용하면  $W^-$ 는 식(3)으로 나타낼 수 있다.

$$W^- = (1-U) \theta W^+ / (1+U) \quad (3)$$

여기서  $W^-$ 는 막중에서 아니온의 물 이동도를 나타낸다. 식(1), (2) 및 (3)을 이용하여  $X, U$  및  $\theta$ 의 최적의 값을 사용하여 이론적 피팅커브를 얻을 수 있다.

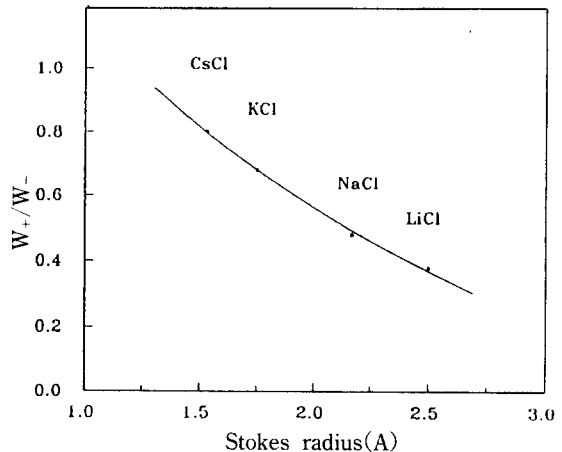
### 3.3 이온 농도의 비

염의 투과실험을 행하고 그 결과로부터 막중의 염의 물 이동도를 식(2), (3)을 이용하여 그값과 이동도의 비의 값을 구하여 Table 1에 나타내었다.

**Table 1. Ionic mobility of alkali metal chlorides through fibroin membrane at 25°C and pH 7.0**

Salt	$W^+$	$W^+/W^-$
LiCl	1.322	0.379
NaCl	1.579	0.480
KCl	2.121	0.680
CsCl	2.301	0.802

그리고 이온 이동의 비와 알카리 금속염의 카치온의 Stokes반경과의 관계를 Fig. 3에 나타내었다. 이온농도의 비,  $W^+/W^-$ 는 카치온의 Stokes반경의 증가와 더불어 감소하였으며 그것은  $LiCl < NaCl < KCl < CsCl$  순서로 나타났다. 이와같은 막중의 이온이동도의 감소경향은 수용액중의 벌크용액에서의 그것과 같은 경향을 보였다.



**Fig. 3. Ionic mobility ratio vs. Stokes radius of cations.**

Bennion 등<sup>11)</sup>은 비대칭 셀룰로즈아세이트막중의 알카리 금속염의 수송특성 파라메터, 수이동특성을 측정하고 수화반경과 이온투과 속도의 관계를 보고하였다. 이온의 상대수송비는 염의 수화반경의 크기와 더불어 감소한 그들의 결과는 본 실험의 결과와 잘 일치함을 보였다. 함수막에서의 이온이동의 속도비는 수용액에서의 그것과 같은 경향을 보임을 알 수 있다.

유효하전밀도가 수화반경에 크게 관여 한다면 막의 아니온과 카치온의 상호작용은 크게 감소하고, 그리고 코이온과 막중 아니온과의 상호작용은 감소 및 반발이 존재하는 것으로 생각된다.

### 3.4 유효하전 밀도의 영향

이동이온의 수화반경과 이동도의 결과로부터 이동특성 1가 등가 전해질의 수송계에서 유효하전

밀도의 영향을 받음을 보이고 있다. 그 결과를 Table 2에 나타내었다.

**Table 2. Effects of changed density and permeability parameters**

Salts	$\theta$	W	$C_p^{(1)}$
LiCl	0.42	-0.47	0.71
NaCl	0.40	-0.35	0.62
KCl	0.38	-0.19	0.54
CsCl	0.35	-0.11	0.43

a)  $\times 10^{-2}$  eq./ $\ell$  - water in membrane

표로부터 피브로인 막중의 유효하전밀도는  $C_x$  LiCl  $>$   $C_x$  NaCl  $>$   $C_x$  KCl  $>$   $C_x$  CsCl의 순으로 나타나고 있다. 이것은 외부염의 농도와 전해질 구성요소의 특성에 좌우되고 있음을 보여주고 있다. 이러한 결과는 Kobatake<sup>12)</sup>의 연구와도 같은 경향을 보이고 있다. 그들은 코이온과 폴리스틸렌 술포산 복합막계의 알카리 금속염계에서 알카리금속염의 투과특성을 조사하고 Sodium chloride 및 Lithium chloride가 Potassium chloride보다 큰 하전밀도를 가졌음을 보고하였다.

#### 4. 결 론

피브로인 막과 알카리금속염계에서 저분자의 수송과정에서 투과성에 미치는 분배의 정도, 투과종의 이온상태, 하전밀도등의 영향을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 수차평형실험으로부터 알카리금속염의 흡착 등온선은 분배형으로 나타났다.
2. 투과계수는 수화반경의 증가에 따라 감소하였으며 그 순서는: LiCl  $<$  NaCl  $<$  KCl  $<$  CsCl였다.

3. 카운터 이온의 이동도는 막내에서 수화반경의 크기에 따라 감소하였다.
4. 유효하전밀도의 크기는 외부염의 농도와 구성투과종에 의존하였으며 이온 반경의 크기에 따라 증가하였다.

#### 참 고 문 헌

1. H. J. Demish and W. Pusch, *J. Colloid Interface Sci.*, **69**, 247(1979).
2. H. Vink, *Acta. Chem. Scandinavia*, **A33**, 547(1979).
3. W. G. Sunu and D. N. Bennion, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **16**, 283(1977).
4. D. Tsimboukis and J. H. Petropoulos, *J. Chem. Soc. Faraday. I*, **705**, 705(1979).
5. D. Tsimboukis and J. H. Petropoulos, *J. Chem. Soc. Faraday. I*, **717**, 705(1979).
6. F. Helfferich, "Ion exchange", chap 6, Mc. Graw Hill(1962).
7. H. W. Choi, S. M. Park, and K. H. Kim, *J. Kor. Soc. Dyers & Fin.*, **6**, 62(1994).
8. N. Kamo and Y. Kobatake, *Hyomen(Suaface)*, **11**, 23(1971).
9. S. Park, Y. Kimura, and T. Iijima, *Preprint of EJCMMP*, p.50(Jun. 1984), Stresa, Italy.
10. T. Hanai; "Maku to Ion". Kagaku Doijin, Jpn., p. 233(1978).
11. D. N. Bennion and W. G. Sunu, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **16**, 283(1977).
12. Y. Kobatake, N. Kamo, and M. Oikawa, *J. Phys. Chem.*, **77**, 92(1973).