

THO 각인 막의 선택적 흡착도

Selective adsorption of THO-imprinted membrane

오창엽, 경재용, 박중곤

경북대학교 화학공학과 생물화학공학연구소

전화 (053) 950-5621, FAX (053) 950-6615

Abstract

THO imprinted membranes were prepared by the phase inversion technique using acrylonitrile-acrylic acid copolymer. Extracton of the THO template from the membrane depended on the concentration of acetic acid. The effective selectivity of the imprinted membrane was confirmed to be dependent on the temperature of coagulation and the substrate concentration.

1. 서론

광학이성적으로 순수한 물질을 분리하기 위하여 분자각인 고분자 (MIP)가 개발되고 있다. 목적분자 (template)는 3단계의 과정을 거쳐 합성고분자 내에 각인된다. 첫번째, 기능성 단분자 (functional monomer)와 각인될 목적 분자간에 특정한, 가역적인 공유결합이나 비공유결합의 상호작용이 형성된다. 비공유결합의 경우, 중합에 앞서 적절한 용매로 기능성 단분자의 혼합물과 함께 각인될 분자를 단순히 섞음으로써, 전형적인 수소결합, 정전기적인 상호작용, 소수성 상호작용과 금속 배위 결합과 같은 비공유결합이 형성된다. 기능성 단분자와 목적분자간에 비공유결합을 형성시킬 경우 공유결합이 형성되는 경우보다 공정자체가 단순하나 기능성 분자와 목적 분자간의 결합력이 강하지 못하고 형성되는 결합자리 수는 평형상수에 의하여 결정된다. 따라서 결합자리수가 평형에 의하여 결정되므로 템플릿-기능성 단분자 복합체를 많이 만들기 위해서는 과량의 기능성 단분자가 공급되어야만 한다. 과량의 기능성 단분자를 공급하게 되면 템플릿-기능성 단분자의 결합을 형성하고 남은 여분의 기능성 단분자는 합성된 고분자내에 무작위적으로 존재하게 된다. 분자각인 두 번째 단계에서 템플릿 분자와 기능성 단분자의 혼합물은 가교제의 높은 농도에서 중합되게 된다. 높은 농도의 가교제 존재 하에서 제조된 고분자의 망상구조는 딱딱하고 불용성이며 고분자와 목적분자간에 상보성이 존재하게 된다. 분자각인 세 번째 단계에서 간단한 추출에 의해 고분자로부터 비공유결합을 형성하고 있는 템플릿을 떼어낸다. 이로써 합성고분자 내에는 템플릿에 대해 그 모양은 물론이고 화학적 기능성에 있어서 상호보완성을 지닌 인식자리가 존재하게 된다. 만약 템플릿이 어떤 키랄 화합물의 이성체 중

하나라면, 분자적으로 각인된 고분자는 라세미 혼합물 (racemate)로부터 선택적으로 각인된 이성체와 결합할 수 있다. 또한 분자 각인 고분자 막은 특이한 선택성뿐만 아니라 넓은 비표면적과 빠른 대류(convection) 물질 전달과 결합각인 자리의 빠른 평형을 유도함으로써 분리속도와 용량이 증가될 수 있는 장점이 있다. 따라서 우수한 분자 인식과 선택성을 얻으려면 각인 cavity의 형태와 기능기의 정확한 배치를 주의깊게 설계해야 한다.

본 연구에서는 wet phase inversion method에 의하여 poly(acrylonitrile-co-acrylic acid)를 이용하여 분자각인 고분자막을 제조하였다. Template는 caffeine과 유사구조 물질인 theophylline을 사용하였으며, caffeine과의 선택성을 비교하였다. 본 연구는 분자각인 막의 분자특이성 분리의 mechanism을 연구하는 초기 단계로서 분자 각인 막의 수세과정이 선택도에 미치는 현상을 조사하고 제조된 고분자 막을 막분리에 적용하기 전에 고분자막의 선택적 흡착능을 각각의 온도조건과 분리용액의 농도조건에 따른 흡착능과 흡착 capacity를 조사하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 재료

실험에 사용된 모든 시약은 reagent grade이고, acrylonitrile (AN, Yakuri)은 가교제(cross linker)로 사용되었으며 acrylic acid (AA, Junsei)는 기능성 단분자로, dimethyl sulfoxide (DMSO, Kanto)는 porogen으로, theophylline (THO, Sigma)는 템플릿으로, caffeine (CAF, Aldrich)는 theophylline의 유사물질로 사용되었다.

2.2 wet phase inversion에 의한 막 제조

각인 고분자는 7.51 g AA, 30.4 g AN과 100.5 g DMSO의 혼합 용액에 녹여 P(AN-co-AA)를 만든다. 이 copolymer를 증류수에 응고시키고 섭씨 50도에서 진공 건조한다. 4 g THO를 녹인 100 ml DMSO 용액에 10 %(w/v)로 copolymer P(AN-co-AA)를 투입하고 섭씨 50도에서 20시간 동안 혼합한다. 혼합용액을 유리판 위에서 casting하고 증류수로 응고시켜 각인 고분자 막을 제조한다. 템플릿은 증류수로 수세하고 다시 1시간 동안 5% acetic acid 로 세척하여 막으로부터 제거하였다.

2.3 각인 고분자 막을 이용한 흡착

1000 μ M THO 와 1000 μ M CAF의 혼합용액에 막을 담그고 섭씨 30도에서 150 rpm으로 흔들어 주면서 기질 분자를 흡착시켰다. 기질의 농도는 HPLC (Youngin M910, Korea) [THO: COSMOSIL 5C18-AR-II column]를 이용하여 분석하였다. 기질의 비흡착량을 측정하기 위하여 막의 건조중량을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 막 제조 온도

Table 1. Adsorption capacity of THO-imprinted membrane prepared and operated at various temperatures.

Substrate	Adsorption capacity					
	based on memb. wt. ($\mu\text{mol/g}$ memb. dry wt)			based on membrane surface ($\mu\text{mol/cm}^2$ memb. outer surf.)		
	30 °C	20 °C	10 °C	30 °C	20 °C	10 °C
THO	2.765	14.057	13.046	0.003332	0.01694	0.01572
CAF	1.513	9.612	9.36	0.001823	0.01158	0.01128

3.2 기질 농도

Table 2. The effect of substrate concentration on the selectivity of THO-imprinted membrane.

Initial concentration (%)	[Sb] ($\mu\text{mol/g}$ membrane dry wt.)		$\alpha_{\text{THO/CAF}}$
	THO	CAF	
0.002	3.461	0.943	3.67
0.001	0.994	0.550	1.81
0.0001	0.129	0.088	1.47

4. 요약

분자 각인 막의 선택적 흡착능을 향상시키기 위하여 막의 세척방법과 제조온도 및 분리용액의 농도를 변화시켜 보았다. 실험결과 10%의 아세트산 수용액으로 세척한 경우 막의 제조온도는 30°C일 때, 분리용액의 농도는 0.002% 일 때 우수한 선택적 흡착능을 나타내었다.

5. 참고문헌

- 1) Dabulis, K., and Klibanov, A. M., Molecular Imprinting of Proteins and Other Macromolecules Resulting in New Adsorbents. *Biotechnol. Bioeng.*, **39**, 176-185 (1992).
- 2) Kobayashi, T., Wang, H. Y. and Fujii, N., Molecular Imprinting of Theophylline in Acrylonitrile-Acrylic Acid Copolymer Membrane, *Chem. Lett.*, **10**, 927-928 (1995).

- 3) Cheong, S. H., M. G. Suh, J. K. Park and I. Karube, Selective Separation of Testosterone using Biofunctional Polymer, *J. Kor. Ins. Chem. Eng.*, **36**, 1, 27-33 (1998)
- 4) Mathew-Krotz, J., K. J. Shea, Imprinted Polymer Membranes for the Selective Transport of Targeted Neutral Molecules, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 8154-8155 (1996).
- 5) Wang, H. Y., T. Kobayashi, N. Fujii, Molecular Imprint Membranes Prepared by the Phase Inversion Precipitation Technique, *Langmuir*, **12**, 4850-4856 (1996).
- 6) Kobayashi, T., H. Y. Wang, N. Fujii, Molecular Imprint Membranes of Polyacrylonitrile Copolymers with Different Acrylic Acid Segments, *Anal. Chim. Acta.*, **365**, 81-88 (1998).
- 7) S. A. Piletsky, T. L. Panasyuk, E. V. Piletskaya, I. A. Nicholls, M. Ulbricht, Receptor and Transport Properties of Imprinted Polymer Membranes, *J. Membrane Science*. **157**, 263-278 (1999).