

이성질체 분리를 위한 분자인식 고분자 분리막의 제조

장은정, 김민*, 김병식

동국대학교 생명·화학공학과, 동국대학교 안전공학과*

Manufacture of Molecularly Imprinted Polymeric Membranes
for Chiral Separation

Chang eun-jeong, Kim Min*, Kim Byoung-sik

Dep. of Chemical and Biochemical Engineering Dongguk University,

Dep. of Safety Engineering Dongguk University*

1. 서론

최근 single enantiomer의 중요성이 날로 증가함에 따라 이들 키랄화합물 분리 공정에 대한 연구가 많이 진행되고 있다[1]. 특히 전통적 분리법에 비해 대량분리와 연속 공정이 가능하고, 고효율, 저비용, 환경 친화적인 분리막 공정이 관심을 끌고 있다[2]. 이성질체 고분자 분리막은 전형적으로 비선택 다공성막에 이성질 선택 고분자를 얇게 코팅한 것으로 구성되어 있다[3]. 이런 형태의 고분자막은 특수한 표면, 낮은 물질전달 저항, 좋은 물리적 강도와 이성질 분리의 능력을 요구한다. 그 분리 메커니즘에는 이성질체와 폴리머 매트릭스 interface 사이의 상호 작용이 포함되어 있다.

본 연구에서는 이성질 선택 고분자 분리막에 의한 라세미 트립토판의 분리에 포커스를 두었으며, 이를 위해 키랄 고분자를 원료로 하여 분자 인식 고분자 분리막(Molecularly Imprinted Polymeric Membranes)을 제조하였다. 분자 인식 막은 특이한 선택성과 넓은 비표면적, 빠른 대류 물질전달과 결합인식 자리의 빠른 평형을 유도하여 분리속도와 용량을 증가시킨다.

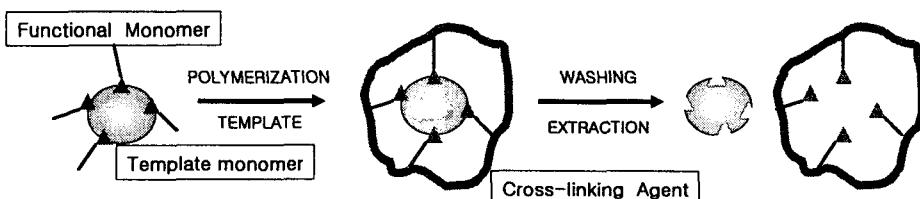


Fig 1. Schematic diagram of the molecular imprinting process

2. 실험

2.1 분자인식 고분자 분리막의 제조

D-tryptophane(D-trp), L-tryptophane(L-trp) 각각을 template monomer로, methacrylic acid(MAA)를 functional monomer로, ethylene glycol dimethacrylate(EGDMA)를 crosslinking agent로, 평판의 지지체로는 anodisc $0.02\mu\text{m}$ membrane을 사용하였다. 모노머 혼합비에 따른 투과도를 알아보기 위해 용액 제조시 각각의 모노머 비를 다르게 하였다.

가교 결합을 위해 UV-irradiation을 사용하여 상온(25°C)에서 고분자를 중합하였으며 UV source의 각도와 거리는 고정시키고, UV light를 시간별로 조사하였다. 중합 후 잔존 monomer와 print molecular을 제거하기 위해 methanol을 사용하여 침지 시켰다.

2.2 막의 투과 특성

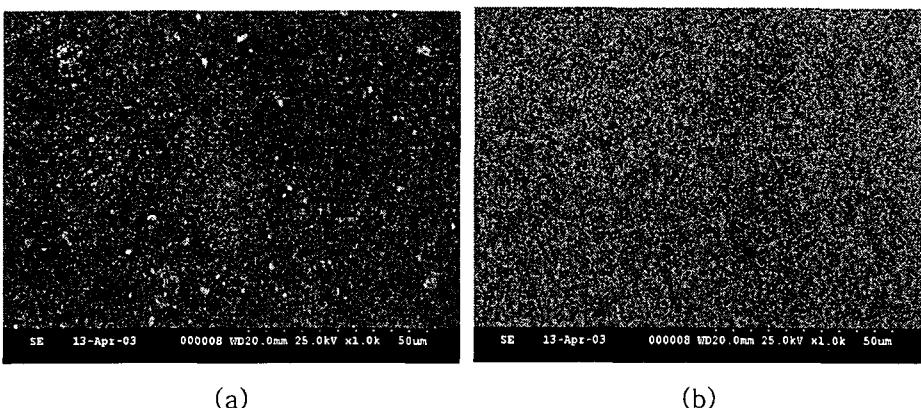
분리막의 투과 선택도를 알아보기 위해 분리막 제조 조건(모노머 조성, 중합시간)과 투과 용액의 농도를 변화시키면서 선택도를 알아보았다. 분리도(P)와 선택도(α)는 이성질체 분리막의 형태로 정의될 수 있으며, 여기서 α 는 D,L 이성질체의 투과비이며 $\alpha = \frac{P_L}{P_D}$ 로 나타내어 진다.

2.3 D-,L-Tryptophan 의 투과 특성

D, L 각각의 인식 자리를 가진 분자 인식 고분자 분리막에 1mM의 D-tryptophan, L-tryptophan, D,L-tryptophan 각각을 투과시켜 얻어진 용액의 농도를 UV-Spectrometer와 HPLC로 측정하여, 막에 대한 Tryptophane 이성질체의 투과 특성을 조사하였다.

3. 결과

3.1 분자인식 고분자 분리막의 제조



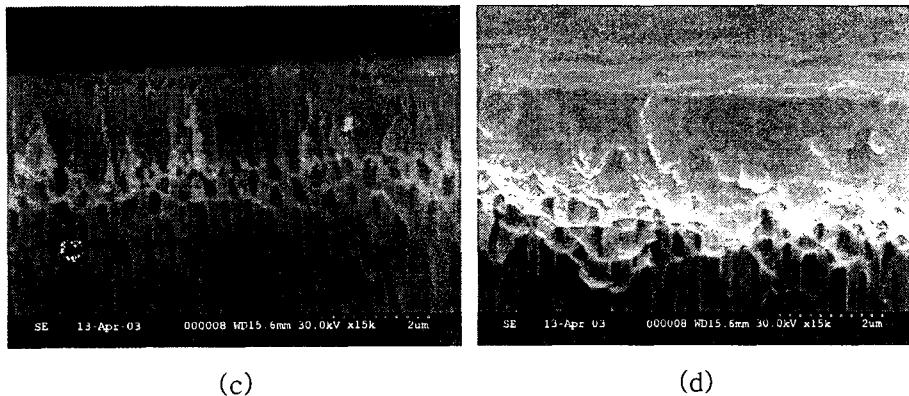


Fig 2. SEM photographs of porous polymer matrices, for (a) surface(1k) was washing before, (b) surface(1k) was washing after, (c) cross section(15k) was polymerization before, (d) cross section (15k) was polymerization after

3.2 중합 조건에 따른 막의 투과특성

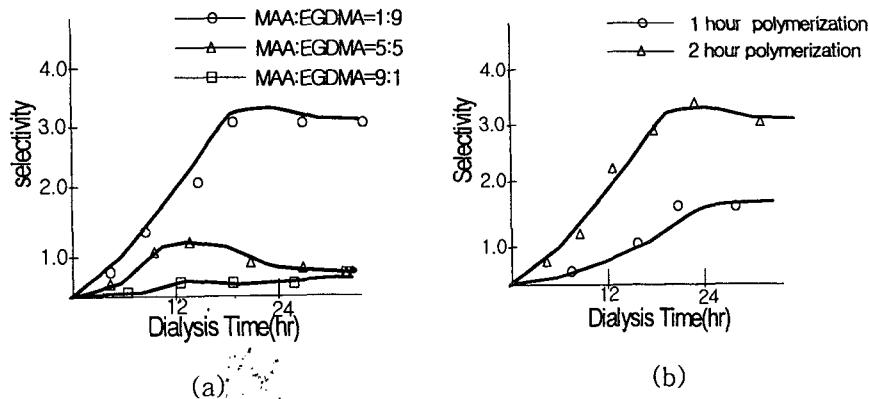
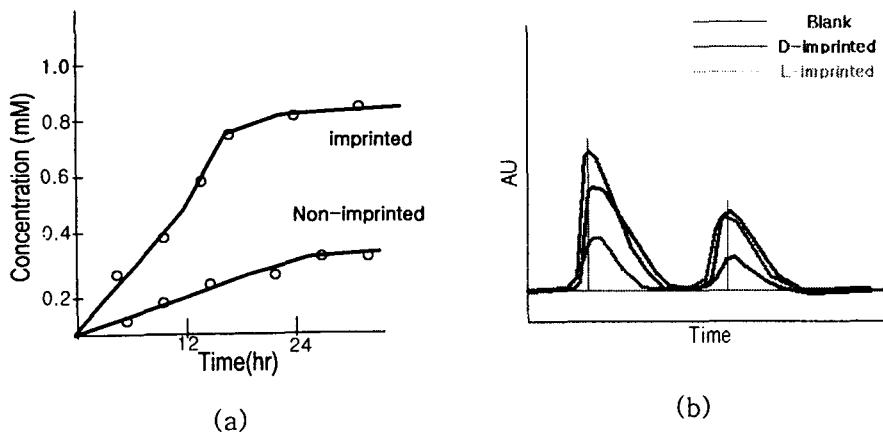


Fig 3. Selectivity vs Dialysis time (a) Selectivity of the mixing ratio of cross-linking agent, (b) Selectivity of the polymerization time

(a) template를 용매에 용해시킬 때 그 주위에 functional monomer가 미리 결합되어 배열을 하게 되는데 그 배열을 유지하기 위해 가교제와 중합 개시제를 첨가하게 된다. 이 때 functional monomer와 template 사이의 결합은 비공유 결합으로 결합력이 약하기 때문에 가교제가 다량 필요하다는 것을 알 수 있었다.

(b) 중합 시간이 길어질수록 분자 인식 자리의 비표면적이 증가하여 target molecules과 분자 인식 자리와의 접촉이 용이해져서 막의 투과 선택도는 커진다.



3.3 Tryptophan 이성질체의 투과 특성

Fig 4. Concentration of tryptophane vs time : (a) single enantiomer ; UV-spectrometer (b) double enantiomer ; HPLC

이성질체 분리를 위해 제조한 분자 인식형 고분자 분리막은 D,L-tryptophane의 분리에 효과적이며, 본 실험에서 나타난 최적의 조건에서 선택도는 3.5였다.

4. 참고문헌

- [1] S. Ahuja. Ed. Chiral Separations : Application and Technology, American Chemical Society, Washington DC, 1997
- [2] 현명호, LC에 의한 광학이성질체의 분리, 민음사, 1992
- [3] Mathew-Krotz, Imprinted Polymer Membranes for the Selective Transport of targeted Neutral Molecules, Chem. Soc, 118, 8154-8155 (1996)