

Poly(vinyl chloride) 유도체로부터 제조된 바이오센서용 고분자막의 기체 투과특성

임 춘 원 · 김 완 영 · 이 연 식 · 윤 정 원* · 정 용 섭**†

전북대학교 화학공학부, *수원대학교 생명과학부, **전북대학교 응용생물공학부
(1998년 9월 21일 접수, 1999년 2월 13일 채택)

Gas Permeation Properties of Polymeric Membranes for Biosensor Prepared from Poly(vinyl chloride) Derivatives

Chun-Won Lim, Wan-Young Kim, Youn-Sik Lee, Jeong-Won Yoon*, and Yong-Seob Jeong†

Faculty of Chemical Engineering & Technology, Chonbuk National University, Chonju, 561-756, Korea

*Division of Life Science, University of Suwon Suwon, 440-160, Korea

**Faculty of Biotechnology, Chonbuk National University, Chonju, 561-756, Korea.

(Received September 21, 1998; accepted February 13, 1999)

요 약 Poly(vinyl chloride) (PVC) 유도체들로부터 용매증발법을 이용하여 바이오센서용 막을 제조하고 기체 투과특성을 조사하였다. 진공하에서 용매를 증발시켜서 제조된 막보다 공기 중에서 서서히 증발시켜 제조된 막의 투과도 계수가 더 높은 것으로 나타났다. PVC 유도체 막들에 대한 CO₂와 O₂의 투과도 계수는 공급부의 압력이 증가함에 따라 감소하였다. Carboxylated poly(vinyl chloride) (CPVC)에 대한 dioctyl phthalate (DOP)의 첨가량이 증가함에 따라 투과도 계수는 증가하였다. 예를 들면 DOP 30 wt. %를 첨가하였을 때, CO₂와 O₂의 투과도 계수는 100 psig에서 각각 2.03, 0.96 Barrer이었으며, DOP를 첨가하지 않았을 때 보다 약 4~5배 증가하였다. Poly(vinyl chloride-co-vinyl acetate) (PVCA)를 가수분해함으로써 OH기가 도입된 poly(vinyl chloride-co-vinyl alcohol) (Syn-PVCAl)에 DOP를 첨가하였을 때 CO₂의 투과도 계수에서 시판제품 PVCAl보다 비교적 높은 값을 나타내었으나, O₂의 투과도 계수에는 차이가 없었다.

Abstract: Membranes for biosensor were prepared from poly(vinyl chloride) (PVC) derivatives using the solution casting method, and their gas permeabilities were studied. The polymer membranes dried slowly in air showed higher permeability coefficients than those dried in vacuum. The permeability coefficients of carboxylated poly(vinyl chloride) (CPVC) membranes for O₂ and CO₂ decreased as the pressure of the feed gas increased. The addition of dioctylphthalate (DOP) enhanced the permeation rates for O₂ and CO₂. For example, the permeability coefficients of CPVC membranes containing 30 wt. % DOP for O₂ and CO₂ at 100 psig were 2.03 and 0.96 Barrer, respectively, which were about 4~5 times higher than those of the membranes without DOP. Poly(vinyl chloride-co-vinyl acetate-co-vinyl alcohol) (Syn-PVCAl) obtained by hydrolysis of poly(vinyl chloride-co-vinyl acetate) (PVCA) showed a higher permeability coefficient for CO₂ in the presence of DOP than that for commercial PVCAl, but did not show any significant difference in permeability for O₂.

Key words: Biosensor, Membrane, Permeability Coefficient, Poly(vinyl chloride) Derivatives

1. 서 론

산소 및 이산화탄소 전극센서에 응용되는 고분자막의 경우에는, 산소와 이산화탄소의 투과도 및 확산계수 (diffusivity)는 높은 값을 가져야 하고, 물은 투과하지 않거나 극히 낮은 투과도를 갖는 것이 이상적이다. 또한 이러한 막이 생체에 관련된 의용 분야에 사용될 경우 여러 가지 단백질에 의해 혈액이 응고되는 것을 방지하여 투과도 등에 영향을 받지 않도록 하는 것이 중요하다. 즉, 산소 및 이산화탄소의 높은 확산계수는 센서의 응답을 빠르게 하며, 낮은 물투과도는 센서내의 전해질을 보호하고 성능저하를 막아준다. 또한 바이오 센서에 응용하고자 하는 고분자막은 기계적 강도, 내화학적 및 증기살균을 위한 내열성 등이 요구된다. 이러한 특성 중

에서 가장 중요한 산소 및 이산화탄소의 투과도는 막재료의 분자 구조 및 물리적 특성 등의 제반 인자에 의해서 영향을 받는다[4].

현재 Teflon, polypropylene (PP), polystyrene (PS) 및 polyethylene (PE) 등이 산소 전극용 막재질로 사용되고 있다. PP는 이산화탄소 확산계수와 물에 대한 투과도가 낮아 이산화탄소가 공존하는 경우의 산소를 측정하는 산소 전극용 막으로 이용되며, PS는 유리절연체 밀착이 잘 이루어져 미세한 탐침에 주로 사용된다. 그러나 PP, PS 및 PE는 열에 약한 단점이 있어 고온에 잘 견딜 수 있는 Teflon이 산소 전극에 주로 사용된다. Teflon은 다른 고분자에 비해 산소나 이산화탄소의 투과도 계수가 높고, 물에 대한 낮은 투과도를 가지고 있다[5]. Borkowski와 Johnson[6]은 50 μm의 두께를 갖는 Teflon 막의 경우 20~30회의 살균 후에도 반응성이 변화되지 않았음을 보고하였다. 그러나 Teflon막이 사용되는 경우는 Teflon막에 효소 고정화가 용이하지 않다는 단점을 가지고 있

† 주 저자 (e-mail: ysjcong@moak.chonbuk.ac.kr)

다. 그러므로 효소고정화 담체 층이 센서 내부에 있어야 하며, 담체의 성질에 따라 센서의 감도, 안전성 및 응답시간 등이 결정된다. 일반적으로 효소 센서는 효소고정화를 위한 담체 층과 기체투과 막으로 구성되어 있다. 그러나 센서의 소형화와 응답시간을 단축하기 위해서는 담체가 필요없는 효소 고정화가 가능한 기체투과 고분자막의 개발이 필수적이다.

PVC는 기계적 강도가 우수하고, 가소제에 의한 연화도, 즉 자유부피의 조절이 용이하기 때문에 투과도 조절이 가능할 뿐만 아니라, 효소의 고정화 반응에 필요한 작용기를 쉽게 도입할 수 있기 때문에 효소 고정화용 센서막으로 활용할 수 있을 것이다. 특히 poly(vinyl chloride-co-vinyl acetate) (PVCA)를 가수분해하면 Poly(vinyl chloride-co-vinyl alcohol) (Syn-PVCAl)이 얻어지는데, alcohol기가 도입되는 정도에 따라 효소 고정화 정도, 산소 및 이산화탄소에 대한 투과성 등이 다르다고 보고되어 있다[7]. 본 연구에서는 효소를 고정할 수 있는 PVC 유도체들을 구입하거나 제조하고, 산소와 이산화탄소의 투과도를 측정함으로써 담체가 필요없는 효소 고정화용 센서막으로 활용가능성을 검토하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1. 시 약

Poly(vinyl chloride) (PVC), carboxylated poly(vinyl chloride) (CPVC, carboxyl content 1.8 wt. %), poly(vinyl chloride-co-vinyl acetate) (PVCA, vinyl acetate 14 wt. %), 및 poly(vinyl chloride-co-vinyl acetate-co-vinyl alcohol) (PVCAl, vinyl chloride content 90 wt. %) 등은 Aldrich사로부터 구입하여 그대로 사용하였고, dioctyl phthalate (DOP), tetrahydrofuran (THF), methanol, ethanol은 특급 시약을 사용하였다.

2.2. 분리막 제조

고분자를 유기용매에 용해시키고 용매 증발법을 이용하여 막을 제조하였다. 먼저 고분자를 THF에 용해시킨 후 (4 wt. %), 용매의 증발을 억제하고 용액내의 기포를 제거하기 위해 24시간 이상 냉장실에 보관하였다. 유리상자 (100×50×50 cm³) 안에서 유리판 (70×30 cm²) 위에 외경 12 cm, 내경 9 cm, 높이 2 cm인 테프론 재질의 원통을 놓은 후, 원통 내부에 고분자 용액 10 mL을 주형 (casting)하고 대기중에서 용매를 30시간 동안 증발시켜 투명한 막을 얻었다.

CPVC에 DOP의 첨가량을 사용된 고분자 양을 기준으로 5~30 wt. %까지 변화시켜 막을 제조하여 기체 투과 계수를 측정하였다. 또한 PVC, PVCA, PVCAl 및 본 실험에서 제조된 Syn-PVCAl에도 DOP를 30 wt. %가 되도록 첨가하여 막을 제조하였다. 가소제를 첨가한 고분자의 주형 및 건조방법은 이미 언급한 방법과 동일하다.

2.3. PVCA의 가수분해

고분자막에 효소를 쉽게 고정하기 위하여 PVCA에 존재하는 acetate기를 OH기로 전환시키고자 가수 분해하였다 (Figure 1). 즉, PVCA (5 g)을 THF (30 mL)에 용해시키고 에탄올 (14 mL)과 40 wt. %-NaOH (0.1 mL)수용액을 첨가하였다. 상온에서 5시간 동안 교반하였으며 메탄올 (100 mL)을 첨가하여 고분자를 침전시킴으로써 연노랑색의 고체분말 (Syn-PVCAl)을 얻었다 (43 g).

2.4. 투과도 측정장치 및 방법

본 실험에서 사용된 투과도 계수의 측정장치의 모식도는 Figure

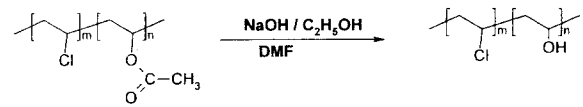
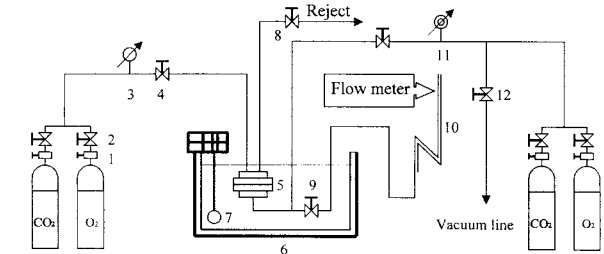


Figure 1. Hydrolysis of PVCA.



- | | | |
|--------------------|--------------------|-------------------|
| 1. Needle Valve | 2. On/Off Valve | 3. Pressure Gauge |
| 4. On/Off Valve | 5. Permeation Cell | 6. Water Bath |
| 7. Thermometer | 8. Needle Valve | 9. 3-Way Valve |
| 10. Capillary tube | 11. Vacuum Gauge | 12. On/Off Valve |

Figure 2. The experimental apparatus for permeability measurement.

2와 같다. 투과셀은 316 스테인레스 스틸 재질의 상용 셀 (Cat. No. xx4504700, Millipore Co., USA)을 사용하였다. 투과 셀의 구조는 내부관과 외부관으로 구성되어 있으며, 막의 상단부에 다공성 지지판을 설치하고 하단부에 막의 파손을 방지하기 위해 거름종이와 다공성 지지판을 설치하였다. 또한 셀의 내부관과 막 사이에 Viton 재질의 O-링을 끼워 기체의 유출을 방지하였으며, 유입된 기체가 투과하는 셀의 유효 면적은 9.6 cm²이었다. 먼저 분리막을 투과셀에 설치하고 투과부를 진공 상태로 만들어준다. 순수 산소와 이산화탄소는 각각 가스 실린더로부터 압력 조절기와 압력 게이지를 사용하여 공급부로 유입되고 일정한 압력으로 고정된다. 공급부로부터 유출된 기체는 투과셀에 장착되어 있는 분리막을 통과하여 투과부로 나오며, 투과된 기체의 양을 계산하기 위해 시간에 따른 투과측의 부피변화를 모세관내의 1-프로판올의 상승속도로부터 측정하였다. 기체의 투과량은 정상 상태에 도달하도록 충분한 시간이 경과한 후에 측정하였다. 이때 투과 계수는 식 (1)과 같이 나타낼 수 있으며, 투과 계수의 정의로부터 유도된 식 (2)에 의하여 계산된 기체의 유량과 공급부와 투과부의 압력에 의해 투과 계수가 계산되었다.

$$P \equiv \frac{J_s}{(p_1 - p_2)/L} \quad (1)$$

$$J_s = \frac{\pi d^2}{4A} \frac{273.15 p_b}{76 T} \frac{dh}{dt} \quad (2)$$

식 (1)에서 J_s [cm³(STP)/cm²·sec]는 정상 상태에 도달했을 때 표준 상태 (STP)에서 일정 시간 동안 투과된 기체의 양이며, L [cm]은 막의 두께 p_1 은 공급측의 압력이고 p_2 는 투과측의 압력을 나타낸다. 식 (2)에서 d [cm]는 모세관의 지름, A [cm²]는 투과셀의 면적, T [K]는 실험온도, p_b 는 기압계의 압력, 그리고 dh/dt [cm/sec]는 1-프로판올의 모세관 상승속도를 나타낸다. 투과도 측정 장치는 항온조에 넣어 30 °C로 일정하게 유지하였고, 공급부의 압력은 40~160 psig까지 20 psig씩 상승시키면서 실험을 수행하였다. 투과 계수 (P)는 일반적으로 Barrer 단위로 표시하며, 1 Barrer는 10⁻¹⁰ cm³(STP)·cm/cm²·sec·cmHg이다.

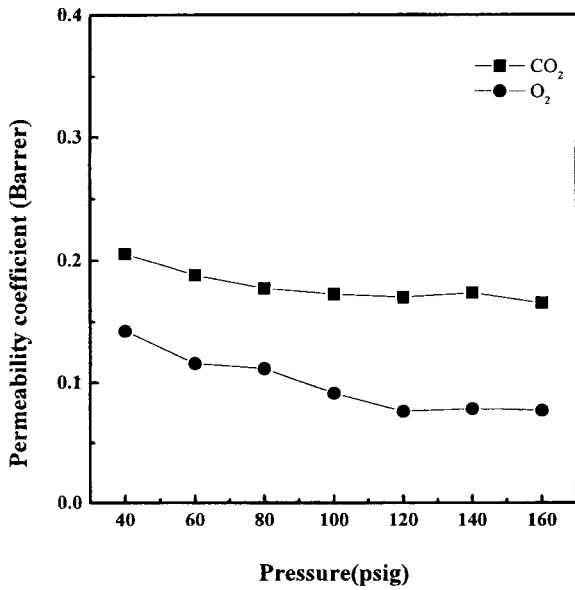


Figure 3. Pressure dependency of permeability coefficients of PVC for CO₂ and O₂ at 30 °C.

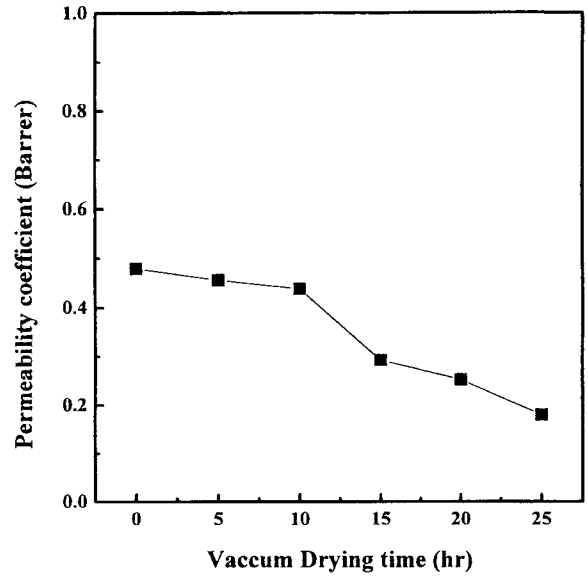


Figure 4. Effect of vacuum drying time at 300 mmHg and 50 °C on permeability coefficient of CPVC for CO₂ at 30 °C.

3. 결과 및 고찰

3.1. 투과특성

3.1.1. PVC 막

PVC 막에 대한 순수 CO₂와 O₂의 투과도 계수의 압력 의존성을 Figure 3에 나타내었다. 투과도 계수가 압력이 증가함에 따라 감소하였으며, 이러한 압력 의존성은 대부분의 유리상 고분자막을 통한 CO₂와 O₂의 투과에 있어 나타나는 일반적인 경향이다. 이것은 투과도 계수를 용해도 계수와 확산도 계수의 곱으로 나타낼 때 압력이 증가함에 따라 고분자들 사이의 빈 공간이 포화되어 용해도 계수가 감소하기 때문이라고 할 수 있다. Paul과 Koros[10]는 고분자들 사이의 빈 공간에 수축된 기체 분자도 부분적으로 이동도를 갖는다는 이중확산모델을 발표하였으며, 그 이론을 이용하여 유리상 고분자막을 통한 기체의 투과도 계수가 압력에 따라 감소하는 것을 설명하였다.

3.1.2. CPVC 막

카르복실기가 있어서 효소의 고정화가 가능한 CPVC 막을 제조할 때에는 상온에서 막을 형성시킨 다음 진공에서 건조시켰는데 총 건조시간은 30시간이었다. Figure 4는 총 건조시간 중에서 진공 건조가 차지하는 시간이 투과도에 미치는 영향을 나타낸다. 투과도 계수는 총 건조시간 중에 진공건조시간이 증가함에 따라 감소하였다. 따라서 상온건조시간과 진공건조시간의 적절한 조절로서 일정 수준의 투과도를 갖는 막을 제조가 가능함을 알 수 있었다.

CPVC 막에 대한 순수 CO₂와 O₂의 투과 계수의 압력 의존성을 실험한 결과, 투과 계수는 PVC막에서와 같이 공급부의 압력이 증가함에 따라서 투과 계수가 감소하였으며 CPVC 막이 약 2~3배 정도 더 높게 측정되었다. 용해도와 용해선택도는 투과 기체의 응축성, 고분자의 자유부피, 그리고 고분자와 기체의 상호작용 등에 의해 영향을 받는다. 이 중 임계온도로부터 결정되는 기체의 응축성은 고유한 값이며 자유부피는 용해도보다는 확산도에 큰 영향을 미치므로, 용해도와 용해선택도를 높이기 위해서는 고분자와 기체의 상호 작용을 증가시켜야 한다. CO₂는 sulfonyl, hydroxyl,

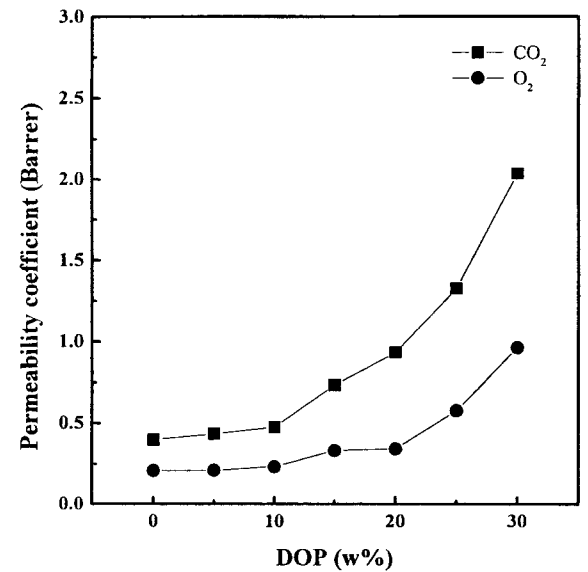


Figure 5. Dependence of permeability coefficient of CPVC for CO₂ and O₂ on the DOP content.

carbonyl, 및 amine 등의 작용기와 상호작용이 커서 막 투과가 잘 이루어진다고 알려져 있다[11]. PVC보다는 CPVC에서 CO₂의 투과 계수가 상대적으로 더 크게 측정되었는데, 이것은 CPVC에는 CO₂와 상호작용이 큰 카르복실기가 있기 때문인 것으로 판단된다. 또한 본 실험의 압력 범위에서 투과 계수가 갑자기 증가하는 현상은 측정되지 않았다. 따라서 고분자와 기체사이의 상호 작용에 의한 고분자 팽윤으로 사슬분절의 운동성이 증가하는 가소화 현상은 생성되지 않은 것으로 판단되었다.

CPVC에 DOP를 첨가하여 막을 제조하고 투과도를 측정된 결과를 Figure 5에 나타내었다. DOP 첨가량이 증가함에 따라서 투과 계수가 증가하였으며, 첨가량이 30 wt. %일 때 CO₂와 O₂의 투과 계수가 100 psig에서 각각 2.03과 0.96 Barrer으로 측정되었다.

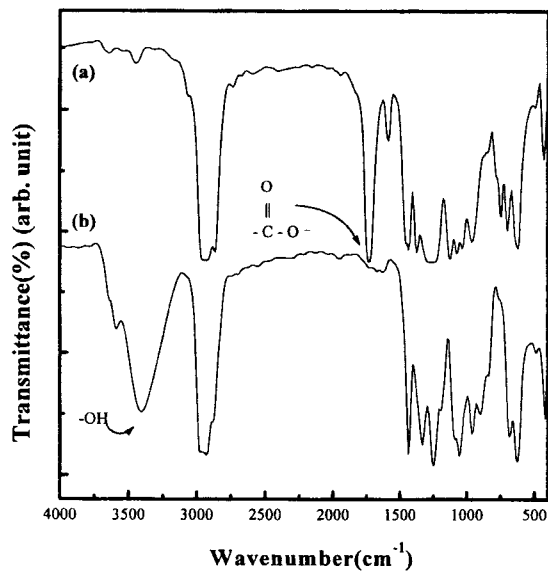


Figure 6. FT-IR spectra of Hydrolysis of PVCA (a) PVCA, (b) Syn-PVCAcAl.

DOP의 첨가량이 증가함에 따라 고분자 용액내의 분자간 거리가 증가하고 막이 형성되면서 그 거리의 증가에 따라 막의 유연성, 신축성이 증가하게 되고 자유부피도 증가되면서 투과도가 증가하게 되는 것이라고 생각된다. DOP를 40 wt. % 이상 첨가하였을 때 막의 형성은 가능하였으나, 본 실험 장치로는 막의 신축성 때문에 투과도를 측정하기가 곤란하였다. 제조된 막의 유연성과 측정된 투과도의 결과에 의하면 센서막 제조를 위한 DOP첨가량은 30 wt. %가 적당하다고 판단된다. 특히 CPVC의 경우는 카르복실기가 존재하기 때문에 효소의 고정화가 매우 용이하여 좋은 센서막 재질로 판단된다.

3.1.3. PVCA, PVCAcAl 및 Syn-PVCAcAl 막

고분자에 OH기가 있는 경우에도 효소를 고정화할 수 있으므로 PVCAcAl 막도 바이오 센서용 막으로 이용이 가능할 것이다. 시판되고 있는 PVCAcAl은 OH기가 10 wt. % 미만이다. 반면에 PVCA (vinyl acetate 14 wt. %)를 가수분해하여 acetate기가 모두 OH기로 전환된다면 고분자내의 OH기는 약 14 wt. % 정도로 계산된다. 따라서 시판되고 있는 PVCA (vinyl acetate 14 wt. %)를 가수분해하였으며, 합성된 Syn-PVCAcAl에 대한 IR 스펙트럼을 Figure 6에 나타내었다. 반응전에는 에스테르기의 카르보닐 (C=O) 피크가 1740 cm^{-1} 부근에서 나타나고 있으나 가수분해 후에는 거의 사라지고 대신에 알코올 (-OH)에 해당하는 피크가 3400 cm^{-1} 부근에서 나타나고 있다. 이러한 결과는 PVCA에 존재하는 에스테르가 거의 대부분 가수분해하여 알코올기로 전환되었음을 나타낸다.

PVCA의 가수분해에서는 촉매의 양이 많을수록 용액의 색깔이 연노란색 → 노란색 → 검붉은색 → 검은색으로 변화되었으며 건조시에도 거의 같은 색을 나타내었다. 따라서 촉매의 양을 소량 (약 0.4%) 첨가하여 반응을 진행시켰을 때 색깔이 백색에 가까워지는 것으로 관찰되었다. 또한 색깔이 짙어질수록 건조 후에 점도가 커지는 것으로 보아 분자 상호간의 에스테르 교환반응 (transesterification)에 의한 가교반응이 일어나는 것으로 추측된다[12, 13].

먼저 본 실험에서는 PVCA, PVCAcAl 및 Syn-PVCAcAl막의 CO_2 와 O_2 에 대한 투과 계수를 비교하고자 이들로부터 박막을 제조하여 CO_2 와 O_2 에 대한 투과 계수를 측정하였으며 그 결과를

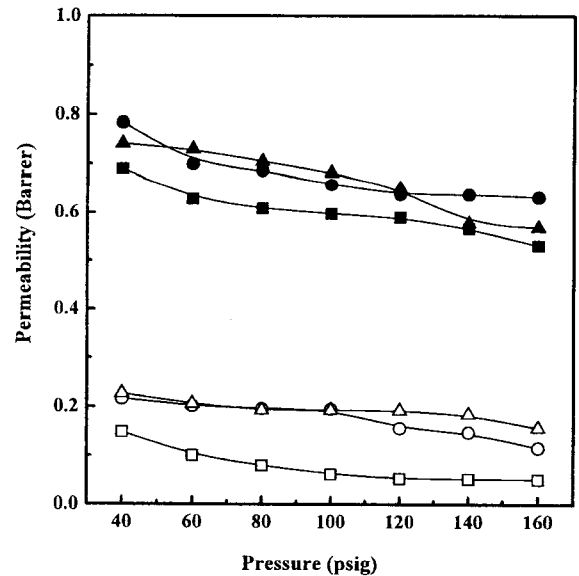


Figure 7. The effect of upstream pressure on the gas permeability in the PVCA, PVCAcAl and Syn-PVCAcAl membranes at $30\text{ }^\circ\text{C}$.

Figure 7에 나타내었다.

PVCAcAl막과 Syn-PVCAcAl막의 CO_2 와 O_2 에 대한 투과 계수 값은 유사하였으며 PVCA는 다소 높게 측정되었다. 그러나 이들의 투과 계수들은 현재 사용되고 있는 Teflon의 경우보다 CO_2 는 약 6~8%, O_2 는 약 2.3~6.8% 정도에 해당하는 상당히 낮은 수준이다[14].

이미 언급한 바와 같이 CPVC에 DOP를 30 wt. % 첨가시 투과도 및 막의 유연성이 크게 증가되었다는 실험결과에 근거하여 이들 PVC공중합체에 DOP를 30 wt. %로 첨가하여 제조된 막에 대한 투과 계수를 측정된 결과, DOP를 첨가하지 않았을 때 보다 CO_2 의 투과 계수의 값이 약 5~10배 정도 증가하였다(Table 1).

본 실험실에서 제조한 Syn-PVCAcAl의 막에 DOP를 첨가하였을 때, CO_2 투과 계수는 시판 제품 PVCAcAl의 막보다 비교적 높은 값을 나타내는 반면에, O_2 의 투과 계수는 큰 차이가 없었다. 따라서 Syn-PVCAcAl막의 경우 CO_2 전극을 이용한 대사 산물 (CO_2)을 측정할 수 있는 센서용 막으로 활용이 가능하다고 판단된다[15].

3.2. 센서막으로 CPVC의 이용 가능성

CPVC막의 효소고정화 및 센서용 막으로서의 이용 가능성을 검토하기 위하여, CPVC막에 글루코스 산화효소를 고정화한 후 활성을 측정하였다. CPVC막의 경우 2.8 units/cm^2 이었으며, 본 연구 그룹에서 효소 센서용 막으로 개발한 cellulose triacetate(CTA)/polycaprolactone (PCL) 혼합막의 글루코스 산화효소 활성 3.6 units/cm^2 과 비교하여 작은 값이다. 그리고 산소투과도 역시 현재 글루코스 센서에서 사용되고 있는 Teflon의 3-4 Barrer에 비하면 상당히 낮아, CPVC 단독으로 글루코스 산화효소센서에 이용하는 것이 적절하지 못함을 알 수 있었다. 그러나 본 연구 그룹이 합성한 carboxylated polyurethane (CPU)는 신축성과 점착성이 너무 커서 막 제조가 어려웠으나, CPU와 CPVC를 무게비로 각각 80%와 20%로 혼합하면 점착력이 작고 신축성이 적절한 막을 제

Table 1. The CO₂ and O₂ Mean Permeability Coefficients of PVCA and PVC-copolymer Membranes Containing DOP 30 wt % at 30 °C

| The CO ₂ permeability coefficient | | | | | | | |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Pressure(psig) | 40 | 60 | 80 | 100 | 120 | 140 | 160 |
| PVCA | 1.781 | 1.654 | 1.646 | 1.621 | 1.602 | 1.577 | 1.536 |
| PVCAcAl | 1.434 | 1.406 | 1.349 | 1.302 | 1.198 | 1.176 | 1.154 |
| Syn. PVCAcAl | 2.141 | 2.009 | 1.825 | 1.802 | 1.730 | 1.722 | 1.684 |

| The O ₂ permeability coefficient | | | | | | | |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| PVCA | 0.374 | 0.332 | 0.307 | 0.304 | 0.298 | 0.295 | 0.294 |
| PVCAcAl | 0.313 | 0.273 | 0.245 | 0.240 | 0.222 | 0.215 | 0.198 |
| Syn. PVCAcAl | 0.235 | 0.234 | 0.226 | 0.224 | 0.220 | 0.219 | 0.218 |

조할 수 있었다. 제조된 막의 CO₂와 O₂의 투과 계수는 각각 6.07과 1.85 Barrer로 측정되었다. 산소에 대한 투과 계수가 Teflon에 비해 낮기 때문에, 가스제인 DOP를 고분자 무게를 기준으로 30% 첨가하여 CO₂와 O₂의 투과 계수를 측정된 결과 각각 29.88과 4.35 Barrer로 증가된 값을 보여주었으며, DOP를 첨가하여 제조한 막에 글루코스 산화효소를 고정화한 후, 효소 활성을 측정된 결과 3.2 units/cm²로서 양호하였다. 결과적으로 PDMS와 같이 산소 투과 계수가 지나치게 커서 효소 고정화용 센서막으로 이용이 불가능한 경우나, CPU와 같이 접착성이 너무 커서 막 제조가 용이하지 않은 경우 CPVC의 특성을 활용한다면 다양한 센서용 혼합막 제조가 가능하리라 생각된다. 현재 공동연구 그룹에서는 CPU와 CPVC 혼합막에 글루코스 산화효소를 고정화한 후, 센서를 이용하여 글루코스 농도에 따른 응답시간 및 글루코스와 산소의 반응에 의한 전류를 측정하여 글루코스 농도와와의 상관관계 및 막의 안정성 등을 연구하고 있다.

4. 결 론

- 1) PVC와 PVC 공중합체에 가스제로서 DOP를 첨가한 경우 첨가량이 증가할수록 CO₂와 O₂에 대한 투과 계수가 모두 증가하는 경향을 보였으며 막의 기계적 물성을 고려할 때 최적의 첨가량은 고분자 량에 대해 약 30 wt. % 정도인 것으로 관찰되었다. 또한 막의 유연성도 증가하여 전극에 사용시 문제점으로 지적되고 있는 표면 밀착문제를 해결할 수 있다고 판단된다.
- 2) CO₂에 대하여 100 psig에서 측정된 투과도 계수의 크기는 Syn-PVCAcAl ≈ PVCAcAl > PVCA > CPVC > PVC 순서로 나타났다. 이러한 결과는 PVC와 같은 유리상 고분자의 주사슬에 결사슬로서 부피가 큰 기능기가 존재할 때에는 일반적으로 고분자 사슬간의 거리가 증가하여 기체가 확산할 수 있는 자유 부피가 증가되는 현상 때문이라고 생각된다.
- 3) PVCA, PVCAcAl 및 Syn-PVCAcAl에 DOP를 첨가하여 (30

wt. %) 투과도 계수를 측정된 결과, CO₂의 투과도 계수는 5~10배 정도 증가하였다. 특히, Syn-PVCAcAl 막은 효소를 고정화할 수 있는 기능이 있기 때문에 CO₂ 호기성 센서용 막으로 사용이 가능하다고 생각된다.

- 4) CPVC 막에 고정화된 글루코스 산화효소의 활성은 2.8 units/cm²이었고, CPU와 CPVC를 혼합한 막의 글루코스 산화효소의 활성은 3.2 units/cm²이었다. 특히 DOP를 첨가한 CPU와 CPVC 혼합막은 산소 투과도 계수가 4.35 Barrer로서 산소 투과 센서용 막으로 이용 가능하다고 판단되었으며, CPVC의 특성을 활용하면 다양한 센서용 혼합막의 개발이 가능하다고 생각된다.

감 사

본 연구는 한국과학재단의 특정 기초 연구비(961-0100-001-2)지원으로 수행되었으며 지원에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. S. Loeb and S. Sourirajan, *Adv. Chem. Ser.*, **38**, 117(1962)
2. 한장선, *LUCKY Polymer Technology*, **28**, 3(1987).
3. A. E. Schouten and A. K. van der Vegt, *Plastic*, Delta Press, The Netherlands, (1987).
4. M. J. El-Hibri and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 2533(1986).
5. V. Linek, V. Vacek, and J. Sinkule, John Wiley & Sons, New York, (1988).
6. J. D. Borkowski and M. J. Johnson, *Biotechnol. Bioeng.*, **9**, 435(1967).
7. P. C. Dawson, M. Gilbert, and W. F. Maddams, *J. of Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* **29**, 1407(1991).
8. A. S. Michaels and H. J. Bixler, *J. Polym. Sci.*, **50**, 413(1961).
9. T. Nakagawa, "Gas Separation and pervaporation, Membrane Science and Technology", 239, Marcel Dekker Inc., New York, (1992).
10. D. R. Paul and W. J. Koros, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **14**, 675(1976).
11. W. J. Koros, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **23**, 1611(1985).
12. S. Nozakura, Y. Irie, Y. Morishima, and H. Iimura *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **14**, 759(1976)
13. Y. Morishima, W. Kim, and S. Nozakura, *Polym. J.*, **8**, 196(1976)
14. J. Zimmerman, "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Chap. 11, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1984).
15. S. L. Rosen, "Transitions in Polymers" in "Fundamental Principles of Polymeric Materials", Chap. 8, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1992).