

Poly(*L*-glutamic acid)/PVA 블렌드막의 대이온 선택적인 구조전이와 이온투과 특성

허양일

전남대학교 응용화학부 및 고분자기술연구소

(2000년 10월 25일 접수)

Counterion Specific Conformational Transition and Ion Selective Transport of a Poly(*L*-glutamic acid)/PVA Blend Membrane

Yang-Il Huh

Faculty of Applied Chemistry and Polymer Science & Technology Research Center,

Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

†e-mail : yihuh@chonnam.ac.kr

(Received October 25, 2000)

요약: Poly(*L*-glutamic acid) (PLGA)와 PVA 블렌드막을 제조한 후, ethanol 수용액중에서 막중의 polypeptide 사슬의 2차구조 전이거동에 미치는 용매조성 및 대이온종의 영향과 알칼리 금속 이온 (Li, Na, K, Cs)에 대한 투과특성을 조사하였다. 막중 PLG 알칼리 금속염의 helix형성거동에 있어 대이온 선택성은 $Li > Na > K > Cs$ 의 순으로 관찰되었고, 이와 같은 특이성은 탈용매화 에너지와 정전에너지의 감소에 따른 고분자 하전기와 대이온과의 contact ion-pair 형성에 의한 것으로 설명하였다. 또한 PLGA/PVA 블렌드막의 ethanol 수용액 중에서의 알칼리 금속이온의 투과거동을 살펴보면, ethanol농도가 점차 증가함에 따라 K, Cs의 경우는 투과도가 증가하나 Li, Na의 경우에는 감소하였다. K, Cs 이온의 경우 대이온과 염소이온간의 ion-pair ($M^+ \cdot Cl^-$)형성에 의한 Donnan 배제효과의 감소와 중성염 형태로의 분배량 증가때문인 것으로, Li, Na 이온의 경우 막중의 coil-helix 구조전이에 따른 자유체적의 감소와 고분자 하전기와와의 상호작용이 증가하여 확산성이 크게 감소하였기 때문인 것으로 생각된다.

ABSTRACT: Counterion-specific helix formation and ion-selective transport of alkali metal chlorides (LiCl, NaCl, KCl, CsCl) were investigated for a poly(*L*-glutamic acid)(PLGA)/poly(vinyl alcohol)(PVA) blend membrane immersed in aqueous ethanol. The counterion specificity for helix formation of PLG alkali metal salts in the membrane was $Li > Na > K > Cs$. This specificity is ascribed to a contact ion-pair formation between the PLG carboxyl anion and the bound counterion, which depends on the energy balance between the electrostatic interaction and the desolvation. In aqueous ethanol, an appreciable ion-selectivity was observed for the permeability coefficient, i.e., $Li < Na < K < Cs$, in a higher alcohol composition region. This counterion sequence results from a significant increase in the salt solubility coefficient of KCl, CsCl and a substantial decrease in the diffusion coefficient of LiCl and NaCl in the relevant alcohol composition region. The former is ascribed to an ion-pair ($M^+ \cdot Cl^-$) formation between counterion and coion, and the latter to a specific interaction of diffusing counterions with polymer charges.

Keywords: poly(*L*-glutamic acid), blend membrane, helix formation, contact ion-pair, permeability.

서 론

최근 생체막의 구조와 기능을 모방한 고기능성 합성 막에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. Singer-Nicolson의 유동 모자이크 모델로 대표되는 생체막은 인지질 2분자막과 모자이크상으로 분산되어 있는 막 단백질로 구성되어 있다.¹ 생체막을 매개하는 효소의 기질 특이성이나 각종 이온 channel 등에서^{2,3} 보여지는 고도의 선택성은 그것에 관여하는 막단백질을 구성하고 있는 생체고분자 특유의 고차구조를 통해서 이루어 질 것으로 생각된다. 따라서 막단백질의 단순한 모델 화합물인 합성 poly(amino acid)를 함유하고 있는 고분자 분리막에 관한 연구는, 생체막이 갖는 각종 기능의 모방뿐만 아니라 물질의 선택투과성의 향상이라는 관점에서 대단히 흥미로운 분야이다. 그 중에서도 특히 각종 합성 polypeptide막에 있어서 여러 가지의 환경인자(pH, 온도, 빛 등)의 변화에 응답하는 polypeptide 분자사슬의 conformation 변화(helix-to-coil)를 이용한 선택투과성의 제어에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있다.⁴⁻⁷ Pfefferkorn 등은 millipore filter의 pore내에 poly(L-glutamic acid)(PLGA)를 흡착시켜, 물의 투과성에 미치는 pH의 영향을 연구하였는데, 낮은 pH 영역에서는 흡착층의 두께가 얇고, pore의 유효 반경이 커져 투수성이 증가하는데 비해서, 높은 pH 영역에서는, pore의 유효 반경이 작아져 투수성이 감소하였음을 보고한 바 있다.⁵ 그리고 이와같은 흡착층의 두께 변화를 pH 변화에 대응한 PLGA 분자사슬의 helix-coil전이에 의한 것으로 해석하였다. 또한 Takizawa 등은 비하전성 혹은 부분적으로 하전한 α -helical polypeptide막을 통한 이온성 염의 투과거동을 연구하여, 계의 자유체적, 막의 수화도, 막의 유효하전밀도, 평형분배계수, 임계확산 ion size 등의 몇가지 인자들을 이용하여 막의 이온투과량의 수치예측을 보고한 바 있다.⁷ 그러나 이와같은 대부분의 연구에서는 pH 변화에 의한 conformation 전이를 이용하기 때문에 하전밀도의 커다란 변동에 따른 막 팽윤도의 변화도 불가피하여, 물질의 선택투과성에 미치는 conformation 전이의 직접적인 기여도를 정확하게 평가하기 어렵다는 한계가 있다.

한편 Satoh 등은 여러 가지 유기용매와 물과의 혼

합용액중에서 PLGA나 poly(L-lysine)과 같은 하전성 polypeptide의 coil-helix 구조전이가 대이온 선택적으로 나타나고 있음을 관찰하였다.⁸ 그리고 이와같은 구조전이 거동을 혼합용매의 유전율(D), Gutmann's acceptor number(AN), 물의 활량(a_w) 등을 이용하여, polypeptide의 하전기와 대이온간의 contact ion-pair 형성에 의한 것으로 해석하고 있다. 그러나 conformation 변화라는 2차구조 전이거동은 용액계에서 보다 잘 나타나는 고분자 특유의 동적인 특성이기 때문에 막이라는 정적인 고체상태내에서 실현시키고자 할 때는 그에 따른 적절한 분자설계 및 고차구조의 제어가 필수적으로 수반되어야 한다.

본 연구에서는 PLGA와 PVA 블렌드막을 제조하여 유기용매와 물의 혼합용액중에서 막중의 polypeptide 사슬의 conformation 전이거동(coil-to-helix)에 미치는 용매조성 및 대이온종의 영향에 대해 조사하였다. 블렌드막 제조시 열처리하므로써 PVA 개질의 결정성과 PLGA의 고착성을 향상시키고자 하였다. 또한 제조된 블렌드막에 대해 대이온 선택적인 팽윤거동과 이온투과 특성을 조사하였다.

실 험

시 료. 막시료로 사용한 poly(L-glutamic acid)(PLGA)는 10% poly(γ -methyl L-glutamate) dichloroethane 용액(Seiko Kasei 제품)을 알칼리 가수분해하여 제조하였다. 상기 고분자용액 400 mL에 2-propanol 400 mL, methanol 400 mL, 증류수 100 mL를 첨가하여 20 °C에서 충분히 교반하면서 NaOH 수용액 100 mL(고분자의 1.5당량분)를 30분에 걸쳐 적하한 후, 다시 10시간 동안 교반하였다. 얻어진 고분자 침전물은 증류수 1 L에 용해하였다. 이 고분자 수용액을 한외여과(UP-20, Toyo Roshi Co., Ltd.)하여 저분자 불순물을 제거한 후 동결건조에 의해 정제된 sodium poly(L-glutamate)(PLGNa)를 제조하였다. 이를 다시 2 N HCl 수용액으로 산처리한 후 동결건조에 의해 PLGA를 얻었다.⁹ 점도측정법으로¹⁰ 평가한 PLGA의 평균분자량은 약 7×10^4 g/mol이다. Poly(vinyl alcohol)(PVA, Kuraray사 제품, DP=2,400)는 Soxhlet 추출기로 12시간 동안 methanol로 정제하여 사용하였다.

제 막. PLGA/PVA 블렌드막은 PLGA의 함량이 적은 CD (circular dichroism) 측정용 막과 PLGA의 함량이 많은 투과용막 두 종류를 용액 캐스팅법에 의해 제조하였다. PVA수용액에 PLGA를 혼합하여 균일하게 용해한 후 70℃에서 48시간 캐스팅하여 블렌드막을 얻었다. PLGA/PVA의 조성비는 CD 측정용 막의 경우는 10/90 (wt%), 투과용막은 30/70 (wt%)으로 하였고 캐스팅용액중의 고분자농도는 10 wt%로 고정하였다. 제조된 무색 투명한 블렌드막을 120℃에서 24시간 동안 진공 열처리하였다. 막의 두께는 CD 측정용은 20~30 μm , 투과용은 80~100 μm 정도가 되도록 조정하였다. 이와 같은 산형의 건조막을 0.02 N 알칼리 (LiOH, NaOH, KOH, CsOH) 수용액 중에서 24시간 처리하여 대이온형 막 (PLGLi, PLGNa, PLGK, PLGCs)으로 전환시킨 후 측정에 사용하였다.

측 정. CD 측정은 Jasco J-500A spectropolarimeter를 이용하여 20~90 vol%의 ethanol 수용액이 채워진 1 cm 석영 셀의 안쪽에 대이온형 팽윤막을 설치한 후 25℃에서 수행하였다. PLGA/PVA 블렌드 막중의 helix함량은 222 nm에서의 타원율 (ellipticity, θ)로부터 평가하였다.

막 팽윤도는 건조막의 중량과 각 혼합용매 중의 평형 팽윤막의 중량비로부터 구하였다. 건조막 (25×25 mm, ca.10 mg)을 0.02 N 알칼리 (LiOH, NaOH, KOH, CsOH)가 함유된 20~90 vol%의 ethanol 수용액 100 mL중에서 24시간 침지처리하여 평형 팽윤막으로 만들었다. 또한 팽윤막중의 물과 ethanol의 분배량은 다음과 같이 탈착법에 의해 평가하였다. 무게 약 50 mg의 건조막을 0.02 N 알칼리 (LiOH, NaOH, KOH, CsOH)가 함유된 20, 40, 60, 80 vol%의 ethanol 수용액 300 mL중에서 24시간 침지처리한 후 다시 증류수 300 mL중에서 ethanol을 탈착시켰다. 탈착용액의 밀도를 측정 (Anton Paar, DMA 02C, 25±0.002℃)하여 막으로부터 탈착된 ethanol의 농도를 평가하였다.

PLGA/PVA 블렌드막의 금속염 (LiCl, NaCl, KCl, CsCl)에 대한 투과도계수는 다음과 같이 측정하였다. 각 조성의 ethanol수용액이 들어 있는 2실형 투과셀의 공급측 (250 mL) 염농도를 0.1 mol/dm⁻³로 하고, 유출측 (50 mL) 염농도의 시간에 따른 변

화를 전도도 측정에 의해 추적하였다. 측정온도는 25±0.05℃이다. 투과도계수 (P_s , cm²/s)는 다음 식으로부터 구하였다.

$$J_s = \Delta C \cdot V / (\Delta t \cdot S) \quad (1)$$

$$P_s = J_s \cdot d / (C_u - C_d) \quad (2)$$

여기서 J_s 는 염 플럭스 (mol/cm²·s), ΔC 는 유출측의 염농도 변화 (mol/cm³), V 는 유출측 부피 (=50 cm³), Δt 는 정상상태에서의 투과시간 (s), S 는 유효투과 막면적 (=2.98 cm²), d 는 막 두께 (cm), $C_u - C_d$ 는 공급측과 유출측의 염농도 차이 (=1.0×10⁻⁴ mol/cm³)이다.

한편 동일용매 침지계의 막중 염수착량은 탈착법에 의해 결정하였다. 각각의 대이온형 막을 0.1 mol/dm⁻³의 염을 함유하고 있는 ethanol수용액 (100 cm³)중에서 24시간 처리하여 염을 수착시킨 후, 다시 ethanol수용액 (100 cm³)중에서 24시간 처리하여 염을 탈착시켰다. 탈착용액 중의 염농도는 원자흡광도 (Shimadzu AA-640-12)측정에 의해 평가하였다. 분배계수 (K_s)는 다음 식으로부터 구하였다.

$$K_s = \bar{C} / C \quad (3)$$

여기서 $\bar{C}$ 는 막중의 염농도, C 는 외부용액의 염농도이다.

결과 및 고찰

막중 Coil-helix 전이거동. 대이온형 팽윤막 중의 helix구조는 CD측정에 의해 확인하였는데 그 결과를 Figure 1에 나타냈다. 일반적으로 222 nm에서 나타나는 CD피크는 α -helix구조의 특성 피크로 알려져 있는데, 특히 PLGA의 산성용액에 대한 CD피크는 100% α -helix구조를 취하는 표준시료로 이용되어지고 있다.^{11,12} 따라서 0.02 N HCl용액으로 처리한 산형막의 222 nm에서의 타원율 (θ , CD피크의 높이)을 100으로 하고 이에 대한 비로써 막중의 helix함량을 평가하였다. 그림에서 0.02 N 알칼리용액으로 처리한 대이온형 팽윤막의 경우 외부용액 중의 etha-

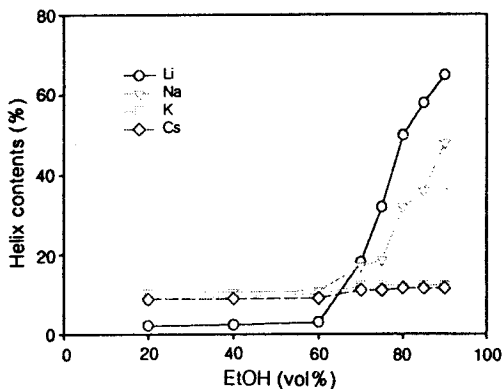


Figure 1. Helix contents of PLG alkali salts in the PLGA/PVA blend membranes immersed in aqueous EtOH.

nol농도가 60 vol% 이하에서는 막중에 존재하는 PLGA의 α -helix 구조가 대부분 파괴되어 random coil 구조로 전이되었음을 보여주었다. 그러나 ethanol 농도가 증가함에 따라 막중의 helix 함량도 증가하고 있음을 알 수 있다.

일반적으로 PLGA와 같은 하전성 polypeptide는 수용액계의 100% 하전상태에서는 하전기 간의 반발로 인해 helix 구조를 형성하지 않는 것으로 알려져 있다. 그러나 alcohol 등의 유기용매를 첨가하게 되면 대이온종에 따라 대이온과 하전기 간의 결합이 탈용매화적으로 진행하여 contact ion-pair와 같은 특이한 결합형태가 되면 coil-helix 구조 전이거동을 보이게 된다. 이와 같은 특이한 이온결합을 지배하는 인자는 다음 식과 같이 탈용매화에너지 (desolvation energy)와 이온들 간의 접근에 의한 정전에너지 (electrostatic energy)의 균형에 의해 결정될 수 있다.

$$\Delta G_{\text{cip}} = \Delta G_{\text{el}} + \Delta G_{\text{des}} \quad (4)$$

ΔG_{cip} : free energy for contact ion pair formation

ΔG_{el} : electrostatic interaction energy

ΔG_{des} : desolvation energy

본 연구에서는 용매의 유전율 (D), 물의 활량 (a_w) 그리고 용매의 acceptor 수 (AN) 등의 용매 파라메

Table 1. Ion Radius (r) and Hydration Free Energy (ΔG)

ions	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Cs ⁺	(CH ₃ COO ⁻)
$r(10^{-8}\text{cm})$	0.6	0.95	1.33	1.69	(1.59)
$\Delta G(\text{KJ/mol})$	-481	-375	-304	-258	(ca.-400)

Table 2. Dielectric Constant (D) and Water Activity (a_w) of Aqueous Ethanol at 25 °C

solvent	volume %	AN^a	D^{14}	a_w^{15}
water	100	55	78.3	1.0
EtOH	20	-	69.5	0.95
	40	-	59.2	0.90
	60	-	47.7	0.85
	80	-	35.7	0.73
	100	37	24.6	-

^a Gutmann-mayer's acceptor number.¹³

타를¹³ 이용하여 대이온 선택적인 helix형성거동을 해석하고자 하였다. 본 연구에서 사용된 용매들의 파라메타 값들을 Table 1에 나타냈으며, 각 대이온들의 이온반경과 수화에너지 (hydration energy)는 Table 2에 나타냈다. 여기서 D 은 그 값이 낮을수록 이온간의 정전상호작용이 커지기 때문에 ion-pair형성에 유리하게 작용할 것이다. 또한 a_w 과 AN 는 낮을수록 탈용매화 에너지가 감소하여 역시 ion-pair형성에 유리할 것이다. 따라서 혼합용매 중의 alcohol 농도가 증가할수록 특이한 ion-pair형성이 유리하게 진행되어 결과적으로 helix 구조가 안정화할 것으로 생각된다. 한편 높은 ethanol 농도 (70 vol% 이상) 영역에서 막중 helix형성에 미치는 대이온종 의존성은 $\text{Cs} < \text{K} < \text{Na} < \text{Li}$ 순으로 크게 나타나 이온반경이 작을수록 helix 구조를 안정화시킬 수 있다.

팽윤거동. PLGA/PVA 블렌드막의 ethanol 농도에 따른 중량팽윤도를 Figure 2에 나타냈다. 막 팽윤도는 혼합용매중의 ethanol 농도가 증가함에 따라 점차 감소하는 경향을 보여주고 있다. 대이온종에 따른 팽윤거동을 살펴보면, ethanol 농도가 0 vol%인 수용액 중에서는 대이온종에 관계없이 막 팽윤도는 거의 일정하였으며 또한 ethanol 농도가 90 vol%인 경우에도 거의 일정하게 나타났다. 그러나 ethanol 농도가 30~60 vol%인 중간영역에서는 대이온종에 따라 막 팽윤도는 명확한 차이를 보여주고 있다.

일반적으로 고분자 하전막의 팽윤도는 용매의 침투

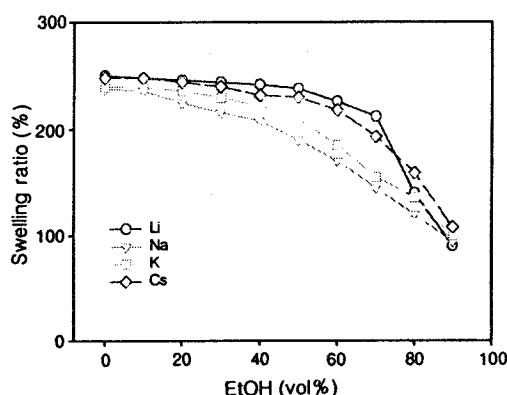


Figure 2. Dependence of weight swelling ratios of the PLGA/PVA blend membranes on EtOH contents in the immersing solutions.

압, 고분자 전해질과 용매와의 친화력 그리고 가교구조에 기초한 고무탄성력에 의해 결정되는 것으로 알려져 있다. 또한 본 연구에서는 막중 polypeptide의 coil-helix 전이와 같은 구조변화도 어느 정도 영향을 미칠 것으로 생각된다. 이 중에서 본 막계의 팽윤도를 지배하는 가장 큰 요인은 PLGA의 카르복실기와 대이온간의 상호작용이다. 즉 alcohol의 농도가 증가함에 따라 고분자 하전기와 대이온간의 결합, 특히 contact ion-pair의 형성이 진행되면 대이온의 자유도가 감소하여 침투압도 감소하게 될 것이다. 또한 고분자 전해질과 용매와의 친화력도 대이온 결합형태에 따라 크게 달라질 것으로 생각된다.

먼저 ethanol농도가 0 vol%일 때와 90 vol%일 때의 막 팽윤거동을 살펴보면 대이온간의 특이성이 거의 나타나지 않고 있다. 이는 수용액중에서는 막의 하전밀도가 매우 높을 뿐만 아니라 대이온들도 강하게 용매화(solvation)되어 있어 통상의 분위기 결합만으로 존재하고 있기 때문이다. 또한 높은 ethanol농도 영역에서는 대부분의 고분자 하전기가 대이온종에 관계없이 탈용매화(desolvation)적으로 contact ion-pair를 형성하여 막의 유효 하전밀도가 크게 감소하였기 때문인 것으로 생각된다.

한편 ethanol농도가 30~60 vol%인 중간영역에서 나타나는 대이온 특이성을 살펴보면, 막 팽윤도는 $Na < K < Cs \leq Li$ 순으로 되어 있다. 이 결과는 막중의 ion-pair 형성도가 $Li \leq Cs < K < Na$ 순으로 증가

하고 있음을 시사하고 있다. 그러나 이와 같은 ion-pair 형성도의 순서는 앞서 살펴보았던 helix 형성거동에서 나타났던 대이온 특이성 ($Cs < K < Na < Li$) 과도 일치되어야 하는데, Li 이온의 위치가 바뀌어져 있음을 알 수 있다. 이와같은 대이온종 의존성은 대이온의 용매화 에너지와 막중 고분자의 카르복실기와 상호작용이라는 두가지 요인으로 설명할 수 있다. 먼저 Li 이온의 경우 카르복실기와 상호작용이 다른 이온종들에 비해 가장 크지만, 수화에너지도 가장 크다. 따라서 팽윤도가 크게 감소하기 시작하는 ethanol농도까지는 Li 이온과 카르복실기와 상호작용보다는 용매와의 상호작용이 보다 우세하게 작용하기 때문에 contact ion-pair가 거의 형성되지 않았을 것으로 생각된다. 앞에서 논의하였던 막중 helix형성 거동에서도 ethanol농도가 70 vol% 이하에서는 Li 이온의 경우가 가장 불리한 것으로 나타났다. 이에 비해 다른 대이온의 경우 이온 반경이 클수록 팽윤도도 크게 나타나는데, 이는 용매와의 상호작용보다는 카르복실기와 상호작용이 보다 크게 작용하였기 때문인 것으로 생각된다.

또한 ethanol의 농도가 70~90 vol%인 영역에서의 팽윤도의 감소 경향을 살펴보면 대이온종이 K, Cs일 때 보다도 Li, Na 일 때 훨씬 급격히 감소하고 있음을 알 수 있다. 이는 높은 ethanol농도에서 대이온종이 Li, Na인 경우 막중 helix함량이 상대적으로 높아져 보다 치밀한 구조를 형성하기 때문인 것으로 생각된다.

Figure 3(a)~(d)에 PLGA/PVA 블렌드막 1g 당 용매의 분배거동을 나타냈다. 먼저 혼합용매중 ethanol농도 증가에 따른 막중 물의 분배거동을 살펴보면, Na, K, Cs형 막의 경우 거의 직선적으로 감소하고 있는데 비해 Li형 막의 경우 특히 ethanol농도가 30~60 vol%인 중간영역에서 물의 분배량 감소가 아주 작음을 알 수 있다. 이는 앞서 막 팽윤거동에서 논의했던 바와 같이 Li형 막의 물과의 친화성이 상대적으로 높기 때문인 것으로 생각된다.

여기서 본 연구에서는 막중 물과 ethanol의 분배량이 서로 교차되는 지점을 막과 용매간의 상대적 친화성을 나타내는 척도로 생각하였다. 막중 ethanol의 분배량이 물의 분배량에 비해 증가하기 시작하는 점이 $Na < K < Cs < Li$ 순으로 높은 alcohol농도 쪽으

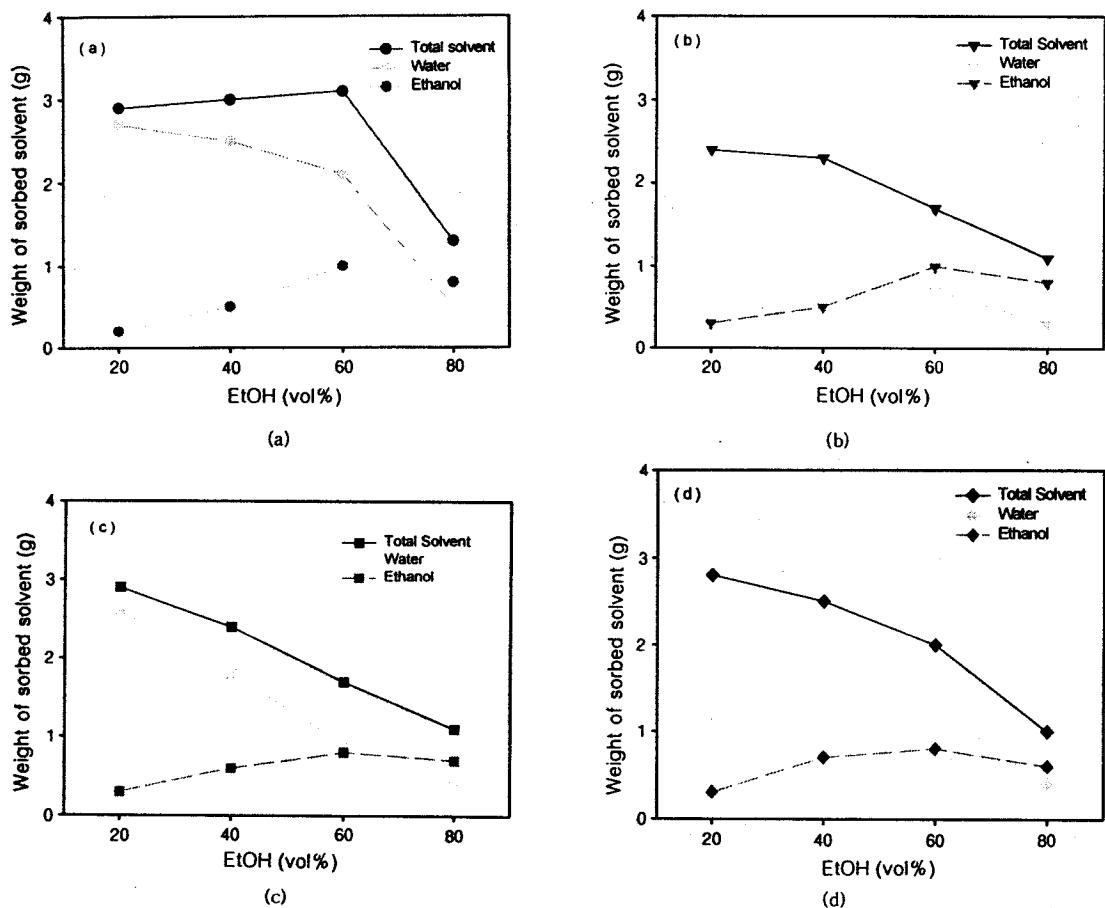


Figure 3. Dependence of water and EtOH sorption into the PLGA/PVA blend membranes on EtOH contents in the immersing solutions. (a) PLGLi, (b) PLGNa, (c) PLGK, and (d) PLGCs.

로 shift되어 있음을 알 수 있다. 이와같은 ethanol 분배거동에 있어서의 대이온종 특이성은 앞서 고찰하였던 막 팽윤거동과도 잘 일치하고 있다. 즉 ethanol의 농도가 증가하게 되면 대이온간에 선택적으로 막중의 카르복실기와 contact ion-pair를 형성하여 하전이 중화되며, 그 결과 물과의 친화성은 감소하고 ethanol의 분배가 보다 유리하게 되었기 때문인 것으로 생각된다.

대이온 선택적인 투과거동. Figure 4에 PLGA/PVA 블렌드막의 ethanol농도에 따른 LiCl, NaCl, KCl, CsCl 등 네 종류의 금속염에 대한 투과도계수를 나타냈다. Ethanol농도가 50 vol% 이하에서는 서로 비슷한 정성적인 거동을 보이고 있는데 비해,

ethanol농도가 점차 증가함에 따라 KCl, CsCl의 경우는 투과도가 증가하나 LiCl, NaCl의 경우에는 감소하고 있음을 알 수 있다. 이와같이 ethanol농도에 따라 복잡하게 의존하는 투과거동은 막중 염 분배계수와 확산계수의 두 향으로 나누어 설명할 수 있다. 탈착법에 의해 구한 염 분배계수를 Figure 5에 나타냈으며, 투과도계수를 분배계수로 나누어 구한 겉보기 확산계수를 Figure 6에 나타냈다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 ethanol농도가 증가함에 따라 분배계수는 증가하고 확산계수는 감소하는 경향을 보이고 있다. 따라서 투과거동의 복잡한 alcohol농도 의존성은 이와 같은 분배계수와 확산계수의 영향 때문인 것으로 생각된다.

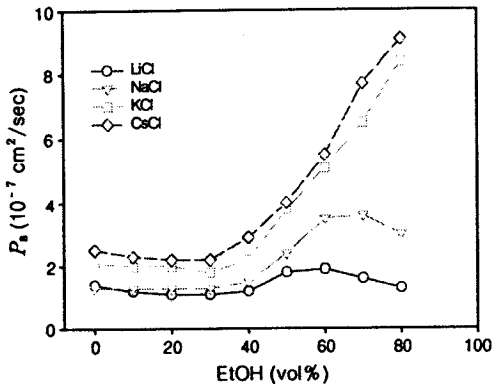


Figure 4. Dependence of salt permeability coefficients, P_s , for PLGA/PVA blend membranes on EtOH contents in the immersing solutions.

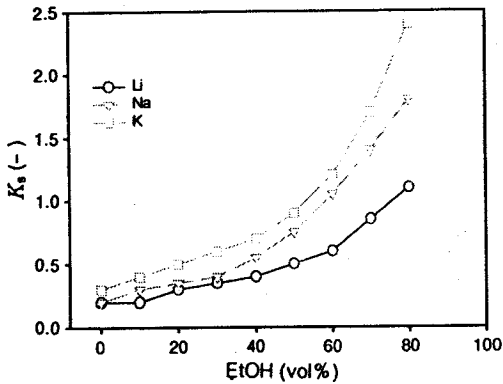


Figure 5. Dependence of salt partition coefficients, K_s , for PLGA/PVA blend membranes on EtOH contents in the immersing solutions.

먼저 ethanol농도가 0 vol%, 즉 수용액 중에서의 분배계수를 살펴보면 대이온종에 관계없이 거의 0.2 정도로 일정하게 나타나지만, 점차 ethanol농도가 증가함에 따라 대이온종에 따라 커다란 차이를 보여주고 있다. 예를 들면 ethanol농도가 80 vol%일 때, LiCl의 분배계수는 1.1 정도인데 비해 KCl의 경우 2.4 정도로 2배 이상의 차이를 보여주고 있다. 이와 같은 염 분배거동을 지배하는 인자로는 (1) 막팽윤도의 변화, (2) Donnan 배제효과 그리고 (3) ion-pair ($M^+ \cdot Cl^-$) 형성에 의한 중성염의 형태로의 분배 등 세가지 요인을 생각할 수 있다.

첫 번째 요인을 살펴보면, ethanol농도 증가에 따

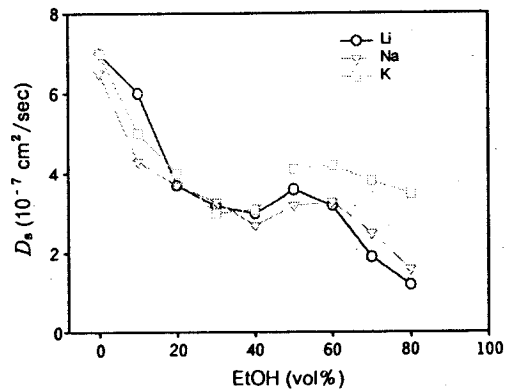


Figure 6. Dependence of salt diffusion coefficients, D_s , for PLGA/PVA blend membranes on EtOH contents in the immersing solutions.

른 막팽윤도의 감소 경향은 염 분배계수를 감소시킬 것으로 생각된다. 그러나 실험 결과는 이와는 정반대로 막팽윤도의 감소에도 불구하고 염 분배계수는 증가하는 것으로 나타났다. 따라서 본 막계에서는 팽윤도의 변화가 본질적으로 염 분배거동에 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다. 다음으로 Donnan 배제효과의 영향을 살펴보면 실제로 측정된 분배계수의 증가 경향을 잘 설명해 주고 있다. 즉 ethanol농도가 낮을 때는 염 분배계수도 낮게 나타나는데, 이때는 막의 하전밀도가 매우 높아 Donnan 배제효과의 영향이 크기 때문일 것으로 생각된다. 한편 ethanol농도가 증가하게 되면 전술한 바와 같이 막중의 유효하전밀도는 크게 감소하게 되며, 그 결과 Donnan 분배계수는 1에 가까워 지게 된다. 이는 LiCl의 분배거동과 잘 일치하고 있다. 그러나 NaCl, KCl의 경우 ethanol농도가 80 vol%일 때 분배계수가 1.8, 2.4로 2배정도 증가하고 있음을 알 수 있다. 이는 ion-pair ($M^+ \cdot Cl^-$) 형성에 의한 중성염 형태로의 분배가 이루어지기 때문인 것으로 생각된다. 알칼리 금속염화물의 ion-pair 형성도는 $Li < Na < K < Cs$ 순으로 증가하는 것으로 알려져 있다. 즉 80 vol% ethanol 수용액중에서 금속염화물 (LiCl, NaCl, KCl, CsCl)의 회합정수는 각각 2.2, 4.3, 7.2, $16.6 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 인 것으로 보고되고 있다. 따라서 높은 ethanol농도 영역에서 나타나는 1보다 큰 분배계수와 대이온 특이성은 알칼리 금속 cation과 염소이온간의 ion-pair형성에 의한 것으로 생각된다.

다음으로 본 막계에 있어서 알칼리 금속염의 확산성을 지배하는 요인을 살펴보면, 첫째로 막중의 coil-helix 구조 전이거동과 팽윤도의 변화거동은 막의 곡률(tortuosity)에 영향을 미치게 된다. 두 번째로 고분자 하전기와 대이온간의 상호작용과 금속 cation과 염소이온간의 ion-pair 형성거동은 이온의 이동도를 크게 변화시킬 것으로 생각된다.

따라서 ethanol 함량이 60 vol% 이상인 영역에서, helix 함량이 낮은 K, Cs 이온의 투과도계수가 증가하는 것은 주로 분배량의 증가 때문인 것으로 생각된다. 이와는 대조적으로 helix 함량이 높은 Li, Na 이온의 경우 투과도계수가 감소하게 되는 것은 막중의 coil-helix 구조전이에 따른 자유체적의 감소와 고분자 하전기와 대이온간의 상호작용 증가 등에 의한 확산성의 감소가 보다 크게 작용하였기 때문인 것으로 생각된다.

결 론

본 연구에서는 PLGA와 PVA 블렌드막을 제조한 후, EtOH/H₂O 혼합용액중에서 막중의 polypeptide 사슬의 conformation 전이거동 (coil-to-helix)에 미치는 용매조성 및 대이온종의 영향을 살펴보았다. 또한 제조된 블렌드막의 대이온 선택적인 팽윤거동과 이온투과특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

먼저 산형 건조막중의 PLGA 분자사슬은 주로 helix 구조로 존재하나 대이온형 팽윤막중에서는 대부분 파괴되어 random coil 구조로 전이되었음을 알 수 있다. 그러나 혼합용액중의 ethanol 농도가 증가함에 따라 다시 대이온 선택적인 구조전이거동 즉, helix 형성거동을 보여주었다. 막중 PLG 알칼리 금속염의 helix 형성거동에 있어 대이온 선택성은 $Li > Na > K > Cs$ 의 순으로 관찰되어 이온 반경이 작을수록 helix 구조를 안정화시킴을 알 수 있다. 이와 같은 특이성은 탈용매화 에너지와 정전에너지의 감소에 따른 고분자 하전기와 대이온과의 contact ion-pair 형성에 의한 것으로 해석된다.

다음으로 PLGA/PVA 블렌드막의 ethanol/H₂O 혼합용액중에서의 알칼리 금속이온의 투과거동을 살펴보면, ethanol 농도가 점차 증가함에 따라 K, Cs의 경우는 투과도가 증가하나 Li, Na의 경우에는 감소하고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 대이온 특이적인

투과거동은 K, Cs 이온의 경우에는 대이온과 염소이온간의 ion-pair ($M^+ \cdot Cl^-$)형성에 의해 Donnan 배제효과의 감소와 중성염 형태로의 분배량이 증가하였기 때문인 것으로 생각되며, 이와는 대조적으로 helix 함량이 높은 Li, Na 이온의 경우 막중의 coil-helix 구조전이에 따른 자유체적의 감소와 고분자 하전기와 대이온간의 상호작용이 증가하여 확산성이 크게 감소하였기 때문인 것으로 생각된다.

감사의 글: 본 연구는 1994년도 전남대학교 학술연구비의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. S. J. Singer and G. L. Nicolson, *Science*, **175**, 720 (1972).
2. V. B. Meyers and D. A. Haydon, *Biochim. Biophys. Acta*, **274**, 313 (1972).
3. G. M. Whitesides, J. P. Mathias, and C. T. Seto, *Science*, **254**, 1312 (1991).
4. A. M. Liquori, *J. Membrane Sci.*, **3**, 357 (1978).
5. E. Pefferkorn, A. Schmitt, and R. Varoqui, *Biopolymers*, **21**, 1451 (1982).
6. D. W. Chung, S. Higuchi, M. Maeda, and S. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 5823 (1986).
7. T. Kinoshita, T. Iwata, A. Takizawa, and Y. Tsujita, *Colloid Polym. Sci.*, **261**, 933 (1992).
8. M. Satoh, Y. Fujii, F. Kato, and J. Komiyama, *Biopolymers*, **31**, 1 (1991).
9. M. Satoh, J. Komiyama, and T. Iijima, *Colloid Polym. Sci.*, **258**, 136 (1980).
10. R. J. Hawkins and A. Holtzer, *Macromolecules*, **5**, 294 (1972).
11. E. Iizuka and J. T. Yang, *Biochemistry*, **4**, 1249 (1965).
12. H. Maeda, H. Kato, and S. Ikeda, *Biopolymers*, **23**, 1333 (1984).
13. W. Mayer, V. Gutmann, and W. Gerger, *Monatsh. Chem.*, **106**, 1235 (1975).
14. A. Weissberger, "Technique of Chemistry", vol. II, "Organic Solvents", Wiley-Interscience, New York, 1970.
15. J. Gmehling and U. Onken, "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection Aqueous Organic Systems", DECHEMA, Frankfurt an Main, 1977.