

(PEO)와 poly(carboxylic acid)의 報告以來 水溶液中에서 稀薄系水溶液^{25~27}과 濃厚系水溶液中의 水素結合^{25~26, 28}과 固體中에서의 水素結合^{29~32}에 對해서 檢討되고 있다.

Papisov²⁸은 PEO와 poly(methacrylic acid) (PMA)의 系에서 複合體生成의 熱力學量變化에서 溶媒와 成分 polymer의 疎水性과의 關連을 檢討했다. 長田³³은 PEO-PMA系複合體의 生成-解離反應을 原動力으로하는 mechanochemical系를 提案하고 있다.

田中³⁰은 PAA와 poly(vinylpyrrolidone) (PVP)系에서 DMSO溶液中에서 調製한 膜과 水-ethanol混合液에서 調製한 膜에서 分子間水素結合量에 差가 생기고 있는 것을 pyrrolidone環의 C=O伸縮振動의 shift에서 檢討하여 水-ethanol에서의 分子間水素結合量이 많은데 이것은 高分

子間複合體로서의 構造가 잘 發達되고 있기때문이라고 考察했다.

筆者³²은 poly(vinyl alcohol) (PVA)과 poly(glutamic acid) (PGA)系에서 水溶液에서는 高分子間의 相互作用이 없지만 固體中에서는 相互作用이 있어서 PGA의 β_2 -conformation (1603 cm^{-1})가 PVA와 複合體形成으로 因해서 강한 吸收帶를 表示하였다. 이의 結果를 Fig. 1에 表示했다.

2-3. Van der Waals力에 의해서 形成되는 複合體

Poly(methacrylate) (PMMA)의 isotactic과 syndiotactic이 複合體形成에 있어서 Van der Waals力에 의해서 stereocomplex³⁴를 形成하는데 i-, s-鎖의 會合에 主役을 하는 것은 最初 Liquori³⁵은 2-methyl基라고 했는데 그것이 아니라 ester基인 것이 나중에 NMR^{36~38}에서 알려졌다. 複合體의 生成에는 acetone, DMF등의 極性溶媒에서는 沈殿이, 非極性芳香族溶媒에서는 gel 이, chloroform, chloromethylene과 같은 良溶媒에서는 複合體가 形成하지 않는다고 밝혔다.

Challa³⁹은 poly(vinyl chloride) (PVC)와 PMMA系에서 i-PMMA와 PVC는 非相容性인데, S-PMMA와 PVC는 1:1의 複合體가 形成되는 것을 밝혔다.

3. 高分子間複合體形成에 影響을 주는 高分子 構造因子의 效果

Vinyl polymer와같이 成分 polymer의 骨格鎖의 모든 1重結合의 주위에서 內部回轉이 可能하고 鎖의 flexibility가 良好한 경우에는 이온結合은 無秩序하게 化學量論적으로 Scramble鹽型의 複合體가 形成되고^{40~41}, 內部回轉의 拘束性이 큰 多糖誘導體間의 複合體는 化學量論性에서 偏倚가 있는 ladder型複合體가 形成된다고 밝혔다⁴²(Fig. 2參考).

Poly(amino acid)는 雰圍氣에 따라서 α -helix型, β -conformation型, random-coil型 등의 形態를 취하는 것이 알려져왔다. 그래서 다른 成分의 存在로 複合體를 形成할때 高分子間相互作用

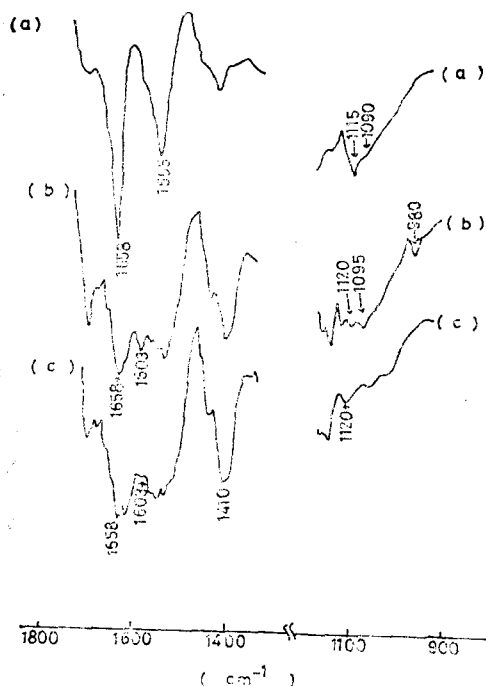


Figure 1. IR spectra of mixtures of poly (L-glutamic acid) (PGA) and poly(vinyl alcohol) (PVA) cast soon (a) and 26 days (b) after preparation of the pH 5.7 solutions, and PGA cast 26 days after preparation of its pH 5.7 solution (c).

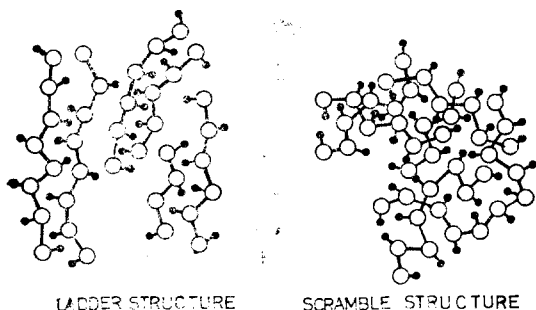


Figure 2. Two possible polyion complex structures.

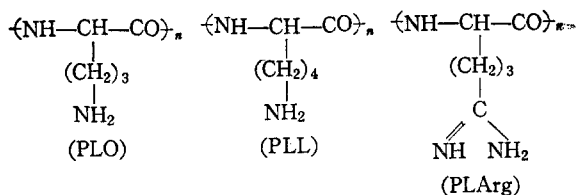
때문에 相對方의 polymer의 構造에 따라서 poly (amino acid)의 分子形態가 變化하여 α -helix-coil 轉移點이 移動된다. Poly(L-lysine) (PLL)에 PAA를 存在시키면 α -helix構造가 pH=3.5~4.0까지 維持되고 있으나⁴³, PGA와 poly(N,N-dimethylamino-ethylmethacrylate) (PDMAEM)系, PGA-PEI系에 있어서는 PGA의 α -helix構造가 破壞된다⁴⁴.

Nakajima들⁴⁵은 光學異性體의 poly(amino acid)의 相互作用에 대하여 檢討하여 PLL과 poly(D-glutamic acid) (PDG)의 相互作用에 있어서 低 pH領域에서는 PDG의 α -helix는 破壞되고, 또 高 pH領域에서는 β -構造의 複合體가 存在하는 것을 檢討했다.

Shinoda들⁴⁶은 複合體形成에 있어서 相對方의 polymer의 立體規則性의 效果를 PLL-PMA系에서 檢討하여 PLL의 α -helix에 妨害效果는 isotactic <<syndiotactic<atatic의 順序로 되고있다고 밝혔다.

Tsuchida들⁴⁷은 PGA와 相對方의 integral-type polycation과 pendant-type polycation과의 複合體形成에 있어서 pendant-type polycation의 backbone의 flexibility가 크기때문에 複合體形成에 있어서 PGA의 α -helix가 integral-type polycation보다 安定된다고 檢討했다.

鹽基性 poly(amino acid)와 mucopoly(saccharides)의 複合體形成은 生體에 있어서 結合組織中에서 構造形成의 model로서 Gelman^{48~52}들은 poly(L-ornithine) (PLO), PLL, poly(L-arginine) (PLArg)과 poly(saccharides)과의 相互作用에서



相互作用의 強함은 hyaluroic acid<chondroitin 4-sulfate<heparin sulfate<chondroitin 6-sulfate<keratan sulfate≤dermatan sulfate의 順序로 되고, 中性 pH에서의 PLO, PLL, PLArg들은 random-coil의 구조이나 複合體形成에 의해서 PLL와 PLArg는 α -helix를 形成하고있어 複合體形成에 있어서 polypeptide의 側鎖의 길이, 즉 ornithine<lysine<arginine의 順序로 高分子間의 相互作用의 強함을 표시했다. 그리고 多糖의 解離基의 位置나 密度가 影響을 준다고 指摘했다.

筆者들⁵³은 cation으로써 PLL을, anion으로써 poly(vinyl sulfate) (PVS)系에서 複合體形成을 pH와 PVS의 Degree of Sulfation과의 關係를 究

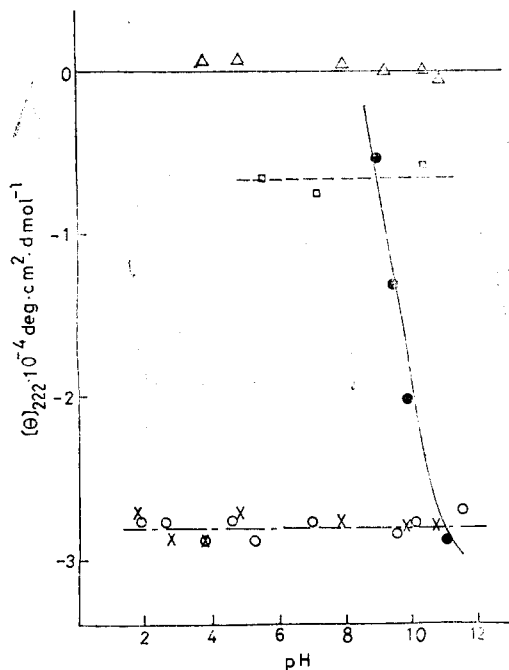


Figure 3. Ellipticity at 222 nm, $[\theta]_{222}$ plotted against: pH for PLL (●), PLL/PVS-25(△), PLL/PVS-30 (□), PLL/PVS-46(○), and PLL/PVS-95 (×) in aqueous solution.

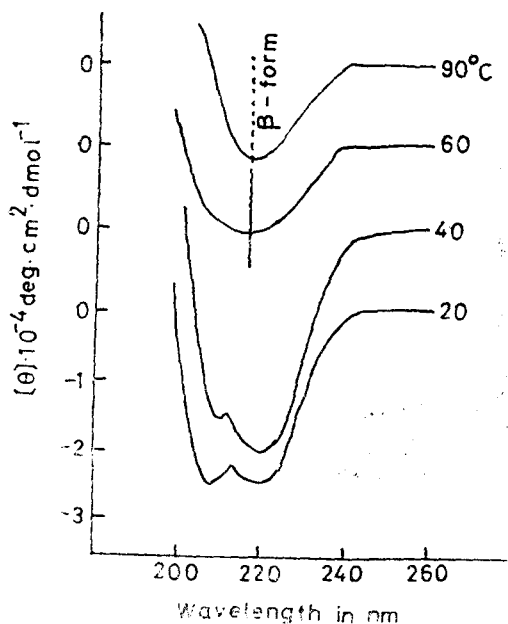


Figure 4. CD spectra of PLL as a function of temperature in aqueous solution at pH 11-12.

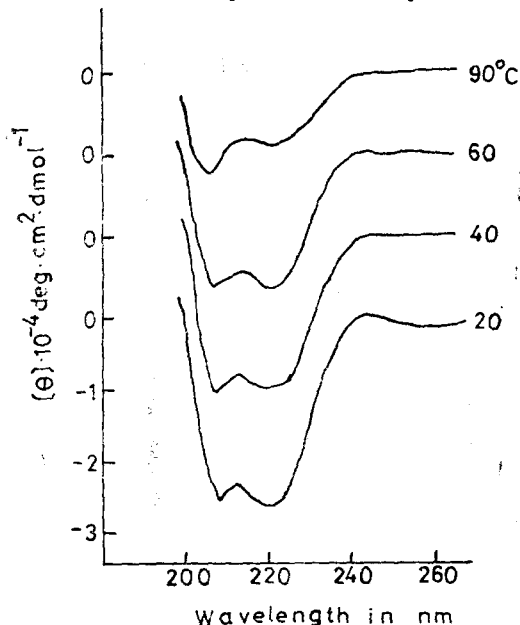


Figure 5. CD spectra of PLL/PVS-46 as a function of temperature in aqueous solution at pH 11-12. Residual mole ratio [LL]/[VS]=1.

트했다. Fig. 3에는 helix 함률의尺度로써 222nm에 있어서 mol 橢圓率- $[\theta]_{222}$ 를 pH에 對해서 plot

했다. 그림에서 보는 바와같이 PLL의 helix 함률은 pH에 關係없이 PVS의 鹼濃度에 의해서 高鹼濃度(46.95%)에 있어서는 α -helix를 誘起하고, 低鹼濃度(25.30%)에서는 α -helix를 파괴하고 있다. 그리고 形成된 複合體의 熱安定性的結果를 Fig. 4와 Fig. 5에 나타냈는데 PLL의 單獨의 頃由에는 溫度가 60°C 以上에서 水溶液中

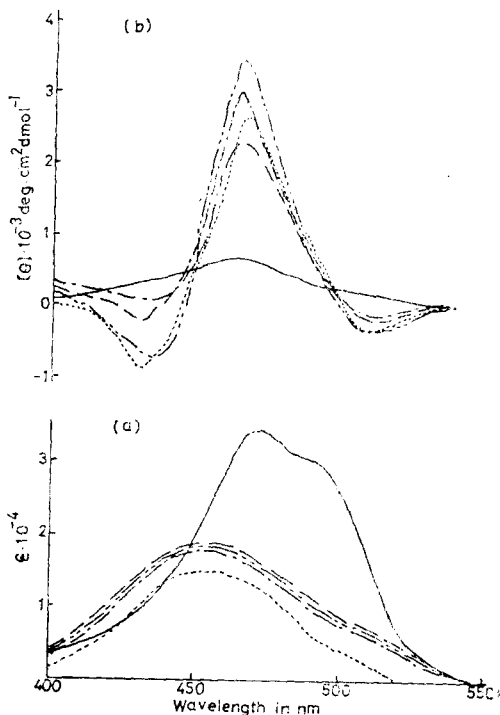


Figure 6. Absorption spectra (a) and CD spectra (b) of PLL/PVS-46/AO complexes as a function of residue mole ratio, [VS]/[LL] at pH 5-6. [AO] in the complex solution was 0.125mmole/L. [VS]/[AO]=4. [VS]/[LL]=0.5 (—), 1 (.....), 2.5 (— · —), 5 (— · · —) and 10 (— — —).

에서 α -helix에서 β -form으로 構造轉移⁵⁴를 하고 있는데 反해서 複合體形成의 경우에는 強因한 이온結合으로 因해서 溫度를 90°C까지 上昇시켜서도 α -helix를 가지고 있는 것을 그림에서 알 수 있다. 또 PVS의 分子形態를 알 目的으로 PLL-PVS-acridine orange(AO)系⁵⁵에서 誘起 C-D spectra를 검토하여 PLL과 PVS는 Super helix를 形成하고 있는 것을 檢討했다(Fig 6. 參照).

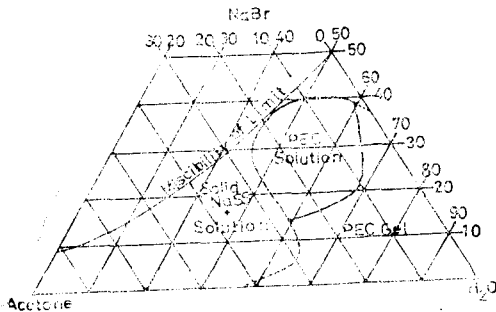


Figure 7. A typical solvent system for polyelectrolyte complexes. The solution is a cosolution of poly(vinylbenzyltrimethyl ammonium) chloride and sodium poly(styrene sulfonate) at 25-30°C.

4. 高分子間複合體의 性質

4-1. 溶解性

强酸과 强鹽基로 形成되어진 複合體의 溶解度는 상당히 작아 보통 特殊한 3成分混合溶媒에만 녹는다. Michaels등³의 결과로서 PVBA-Cl과 PSS-Na系의 polysalt의 沈殿物은 一般溶媒에는 녹지않으나 NaBr-acetone-水系의 三次元의 溶媒에 녹아 透明한 溶液이 얻어진다(Fig. 7 参照).

4-2. 吸收性

複合體는 一般的으로 乾燥時에는 상당히 단단하나 부러지기 쉬운 物質이다. 吸濕에 의해서 膨潤한 塑性和 彈性을 나타낸다. 그리고 水分吸收性은 複合體의 組成에 아주 敏感해 中性의 複合體는 비교적 흡수성이 낮으나, polyanion 또는 polycation이 풍부한 複合體는 吸收性이 크다. alcohol類와 ketone類와 비교하여 水의 吸收는 特異의이다.

4-3. 透過性

複合體의 透過性에서 水의 透過性은 酢酸 cellulose膜과 비교해서 상당히 좋은데 이처럼 좋은 透過性은 水의 構造破壞가 관계하기때문이라고 믿어진다. 특히 어느쪽의 荷電을 過剩으로 가질 수있는 複合體膜은 含水率, 荷電密度에 따라

서 膜과 反對荷電을 가지는 이온을 選擇的으로 透過할 수 있는 能力을 가진다.

4-4. 電氣의 性質

Gray⁵⁶는 여러가지 濃度の NaBr을 포함한 高分子間複合體의 誘電率測定實驗을 檢討했는데 誘電定數는 低周波數域(100CPS)에 있어서 乾燥時에는 5, 飽和濕潤時에는 50이고, 高周波數의 경우에는 乾燥時에도 濕潤時에도 같은 誘電率 2~5를 表示하고 NaBr과 같은 電解質의 存在에서는 誘電定數는 아주 크게 增大하고 含水率에 아주 敏感하다.

4-5. 力學的 性質

複合體의 力學的 性質은 cellophane, 架橋 poly hydroxyethylmethacrylate (HEMA)와 비교하여 Table I⁵⁶에 표시했는데 어느것보다 剛直하고 強度는 中間정도이다.

Table I. Characteristics of Tensile Strength in The Hydrogel^a

Hydrogel	Tensile strength (Psi)	Modulus (psi)	Elongation percentage (%)
Interpolymer Complexes (55% H ₂ O)	800	8000	18
Cellophane (55% H ₂ O)	4100	4400	92
Cross-linked poly (hydroxyethylmethacrylate) (HEMA) (45% H ₂ O)	60	<1000	140

a; room temperature

4-6. 光學的 性質

複合體의 屈折率(n)과 gel 중 含水率(α)과의 關係는 α=0.40~0.80의 범위에 있어서 다음의 식으로 나타내어진다⁵⁷.

$$n=1.294+0.336(1-\alpha)$$

5. 高分子間複合體의 應用

高分子間相互作用에 의해서 生成한 複合體는 위에서 논한 여러가지의 性質과 마찬가지로 成分 polymer에 固有의 性質을 잃고 各各의 成分에도 없는 全然 다른 物性을 갖는 새로운 物質

Table II. Diaplex(Polyion Complex) Membranes Transport Characteristics

Film Type	Charge	Water Content Gm./Gm.	Water Permeability at 100 p.s.i. : (Cc.) (Mil)/Sq. Cm. Sec. X 10 ⁵	% Solute Retention Efficiency at 100 p.s.i.							
				NaCl	Urea	Sucrose	Raffinose	Fuchsin Carbowax			
								Red	1500	6000	BSA*
I-YLL	Neutral	0.4	3.0	5	5	50	80	100			100
I-YL	Neutral	1.3	50	0	0	10	30	98			100
I-YM	Neutral	2.2	340	0	0	0	0	85			100
I-YH	Neutral	3.5	810	0	0	0	0	75			100
I-XL	Anionic	1.3	5.5	0	0	5	20	99			100
I-XM	Anionic	2.8	110.0	0	0	0	0	50			100
I-XH	Anionic	6.5	460.0	0	0	0	0	18			100
UM-1	Neutral	8.0	1000 ^b	1	1	15	20		50	100	100
UM-2	Neutral	8.0	330 ^b	5	5	60	90	100	100	100	100
UM-3	Anionic	c	125 ^b	25		100	100	100	100	100	100
Cellophane (untreated) ^d			7.0	0	0	15	25				100
Cellulose acetate ^e			0.7	95		99	100	100	100	100	100

a. BSA=bovine serum albumin.

b. Anisotropic membrane-barrier thickness unknown: water flux in cc./sq. cm. sec. at 100 p.s.i.

c. Membrane shows 100% retention of phenylalanine at solution pH s greater than 7. 25% retention at isoelectric point.

d. Henderson, W.E., and Sliepcevich, C.M., Chem. Eng. Process Symposium, Ser. No.24, Vol. 55, 1959.

e. Sourirajan, S., Ind. Eng. Chem. Fundamentals, Vol. 2, No. 1, February 1963.

Table III. Organic Solute Separation Properties of Complex Membranes^a

Membrane type	Solute Retention, %		
	Urea	Glucose	Sucrose
GC(0.65)-CSC(0.35)	3.2	54.5	73.0
GC(0.62)-Hep(0.38)	5.5	55.0	68.0
GC(0.66)-Hep(0.34)	5.5	57.5	65.5

a; Test conditions: 74 atm, 0.25 wt% solute.

로서 機能性高分子로서 使用되어지고 있다.

Polycation의 gelatin과 polyanion의 arabia 고무와의 複合體는 microcapsule의 재료로서 胃液 및 腸液中의 內容物の 溶出에 사용되거나⁵⁸ 酵素의 固定化⁵⁹에 使用되고 있다.

PVBA-Cl과 PSS-Na系의 polysalt의 沈殿物은 NaBr-acetone-水系의 三次元의 溶媒에 녹아 透明한 溶液이 얻어져 이것으로 膜으로 했을 때 뛰어난 輸送的性質을 가지고 있는 透析膜과 醫用材

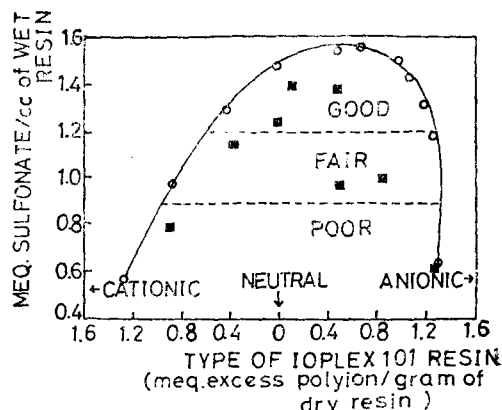


Figure 8. Milliequivalents of sulfonate per cubic centimeter of wet resin vs type of Ioplex 101 resin.

料로서 實用化 되고있다. Table II³에는 위에 말한 膜(Diaplex)의 輸送的性質을 나타냈는데 이 材料의 特徵은 水の 透過性이 상당히 커 cellophane보다 10배나 되고 分子量이 500以上の 溶質은

통과시키지 않는 膜으로 現在에도 市販되고 있다. 또 이 複合體의 膜은 生體組織의 親和性도 좋고 抗凝血性도 뛰어난 性質을 나타내고 있는데 抗凝血性은 SO_3 基의 密度와 관계가 있는 것을 지적했다⁶⁰(Fig. 8 參照).

Nakajima⁶¹도 glycol chitosan(GC)와 chondrotin sulfate C (CSC)系와 GC-heparin系 複合體膜에 있어서 限外여과실험에서 尿素의 透過性이 良好한 것이 밝혀졌다(TableⅢ 參照).

이제까지 論한 바와같이 高分子間相互作用으로 얻어진 複合體는 microcapsule材料, 透析膜 및 限外여과膜 以外에 濃酸이나 alkali에 對해서 高溫까지 安定하기때문에 蓄電池의 separator나 燃料 cell의 固型電解質材料로서, 또 複合體는 水蒸氣 透過性이 크기때문에 粉末로 하여 vinyl polymer나 urethane polymer와 blend하여 水蒸氣를 통하는 plastic複合材料로서, 또 複合體는 水 및 低分子電解質에 對해서 상당히 민감하기때문에 導電性高分子나 帶電防止性 polymer로서, 그리고 또 生體組織과의 親和性도 좋기때문에 生體膜代用物, 人工臟器로서도 개발이 가능하리라 믿는다. 앞으로 이 方面의 研究는 複合體形成에 있어서 實驗方法과 構造究明에 있어서 어려운 점이 있지만 多方面의 機能性高分子材料로서 기대가 되어진다.

引 用 文 獻

1. H. G. Bungenberg de Jong, "Colloid Science", Vol. II. H. R. Kruyt(ed.), Elsevier, Amsterdam (1949).
2. A. S. Michaels and R. G. Miekka, *J. phys. Chem.*, **65**, 1765(1961).
3. A. S. Michaels, *Ind. Eng. Chem.*, **57**, 32 (1965).
4. H. J. Bixler and A. S. Michaels, *Encycl. Polymer Sci. Technol.*, **10**, 765 (1969).
5. N. L. Kuzunetsova, N. A. Bogino, L. K. Tsivinskaya and Ye. S. Yavorskaya, *Polymer Sci. USSR*, **16**, 2826(1974).
6. S. P. Valuyeva, A. B. Zezin and V. A. Savin, *ibid.*, **16**, 251(1974).

7. N. Yui, Y. Kurokawa and C. Iwabuchi, *Denki Kagaku*, **43**, 71(1975).
8. N. Yui, Y. Kurokawa and E. Miura, *ibid.*, **41**, 613(1975).
9. 三輪正明, 眞田莖, 土田英俊, 日化, 2161 (1972).
10. K. Abe, M. Koide and E. Tsuchida, *Polymer J.*, **9**, 73(1977).
11. K. Abe and E. Tsuchida, *ibid.*, **9**, 79 (1977).
12. E. Tsuchida, K. Abe and M. Honma, *Macromolecules*, **9**, 112(1976).
13. Zh. G. Gulyayeva, A. B. Zezin, Ye. F. Rezvodovskii and T. Z. Beresteskaia, *Polymer Sci., USSR*, **16**, 2145(1974).
14. E. Tsuchida, Y. Osada and K. Abe, *Makromol. Chem.*, **175**, 583(1974).
15. E. Tsuchida and Y. Osada, *ibid.*, **175**, 593(1974).
16. E. Tsuchida, *ibid.*, **175**, 603(1974).
17. A. B. Zezin, V. V. Lutsenko, V. B. Rogacheva, O. A. Aleksina, R. I. Kalyuzhnaya, V. A. Kabanov and V. A. Kargin, *Polymer Sci. USSR*, **14**, 857(1972).
18. O. A. Aleksina, A. B. Zezin and I. M. Papisov, *Biofizika*, **18**, 788(1973).
19. R. I. Kalyuzhnaya, A. L. Volynskii, A. R. Rudman, N. A. Vengerova, Ye. F. Razvodovskii, B. S. El'tsefon and A. B. Zezin, *Polymer Sci. USSR*, **18**, 83(1976).
20. R. I. kalyuzhnaya, A. R. Rudman, N. A. Vengerova, Ye. F. Razvodovskii, B. S. El'tsefon and A. B. Zezin, *ibid.*, **17** 3201, (1975).
21. 松本恒隆, 中前勝彦, 大久保政芳, 陶正史, 嶋尾正行, 日化, 178(1974).
22. A. B. Zezin, V. B. Rogacheva, V. S. Komarov and Ye. F. Razvodovskii, *Polymer Sci. USSR*, **17**, 3032(1975).
23. H. Sato and A. Nakajima, *Polymer. J.*, **7**, 241 (1975).

24. K. L. Smith, A. E. Winslow and D. E. Peterson, *Ind. Eng. Chem.*, **51**, 1361 (1959).
25. F. E. Bailey, Jr., R. D. Lindberg and R. W. Callard, *J. Polymer Sci.*, **A2**, 845 (1964).
26. 長田義仁, 化學の領域, **25**, 625 (1971).
27. L. A. Bimendina, V. V. Roganov and E. A. Bekturov, *J. Polymer Sci. Symp.*, **44**, 65 (1964).
28. I. M. Papison, V. Yu. Baranovskii, Ye. I. Sergieva, A. D. Antipina and V. A. Kabanov, *Polymer Sci. USSR*, **16**, 1311 (1974).
29. 金海珍, 礪波宏明, 日本高分子學會豫稿集, **24**, 366 (1975).
30. 中野寛文, 筒井哲夫, 田中隆一, 田中武英, *ibid.*, **26**, 303 (1977).
31. T. Tsutsui and T. Tanaka, *Chem. Lett.*, 1315 (1976).
32. C. S. Cho, A. Nakagami, T. Komoto and T. Kawai, *Macromol. Chem.*, **179**, 1345 (1978).
33. 長田義仁, 齊藤裕, 日化, **171**, 832 (1976).
34. M. Mihailov, S. Dirlikov, N. peeva and Z. Geogieva, *Macromolecules*, **6**, 511 (1973).
35. A. M. Liquori, G. Azuino, V. M. Coiro, M. D. Alagni and P. de Santis, *Nature*, **206**, 358 (1965).
36. H. Z. Liu and K. J. Liu, *Macromolecules*, **1**, 157 (1968).
37. J. Spevacek and B. Schneider, *Makromol. Chem.*, **175**, 2939 (1974).
38. J. Spevacek and B. Schneider, *ibid.*, **176**, 729 (1975).
39. G. Challa, A. de Boer and Y. Y. Tan, *Intern. J. Polymer Mater.*, **4**, 239 (1976).
40. A. Nakajima and H. Sato, *Biopolymers*, **11**, 1345 (1972).
41. M. Hosono, O. Kasudo, S. Sugii and W. Tsuji, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **52**, 442 (1974).
42. K. Shinoda and A. Nakajima, *ibid.*, **53**, 400 (1975).
43. K. Shinoda, T. Hayashi, T. Yoshida, K. Sakai and A. Nakajima, *Polym. J.*, **8**, 202 (1976).
44. V. B. Rogachova and A. B. Zezin, *Vysokomol Soed.*, **B 11**, 327 (1969).
45. A. Nakajima, K. Shinoda, T. Hayashi and H. Sato, *Polym. J.*, **2**, 550 (1975).
46. K. Shinoda, K. Sakai, T. Hayashi and A. Nakajima, *ibid.*, **8**, 208 (1976).
47. K. Abe and E. Tsuchida, *ibid.*, **9**, 79 (1977).
48. R. A. Gelman et al., *Biopolymers*, **12**, 541, 1223, 1959 (1973).
49. R. A. Gelman et al., *ibid.*, **13**, 139 (1974).
50. R. A. Gelman, W. B. Rippon and J. Blackwell, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **48**, 708 (1972).
51. R. A. Gelman and J. Blackwell, *Biochem. Biophys. Acta*, **297**, 452 (1973).
52. R. A. Gelman and J. Blackwell, *Arch. Biochem. Biophys.* **159**, 427 (1973).
53. C. S. Cho, T. Komoto, A. Nakajima and T. Kawai, *Makromol. Chem.* to be published.
54. B. Davidson and G. D. Fasman, *Biochemistry*, **6**, 1616 (1967).
55. C. S. Cho, T. Komoto and T. Kawai, *Makromol. Chem.*, to be published.
56. C. A. Gray, *Thesis*, Massachusetts Institute of Technology, Sept., (1965).
57. M. F. Refojo, *J. Appl. Polymer Sci.*, **11**, 1991 (1967).
58. L. A. Luzzi, *J. Pharm. Sci.*, **53**, 429 (1964).
59. T. M. S. Chang, *Nature*, **218**, 243 (1968).
60. M. K. Vogel, R. A. Cross, H. J. Bixler and R. J. Guzman, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A4(3)**, 675 (1970).
61. A. Nakajima and K. Shinoda, *J. Appl. Polymer Sci.*, **21**, 1249 (1977).