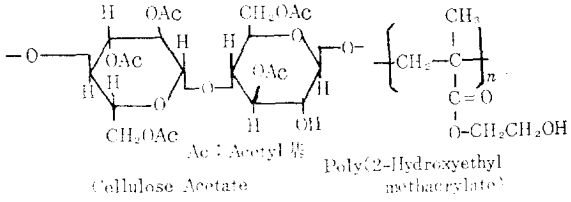
二親性 合成 高分子膜
(Amphiphilic Synthetic Polymer Membranes)

金 聖 喆·河 昌 植*

1. 序 論

相互 다른 性質-結晶-非結晶[36], glassy-rubbery, 水溶-非水溶性 등-을 갖는 高分子를 複合하여 어느 한 成分의 高分子 物質보다 特定한 용도에 바람직한 物性을 갖는 高分子複合材料(polymer composite)를 만드는 시도가 최근 많은 관심을 끌고 있다[1~3]. 그 중에서도 親水性 및 疎水性 高分子를 重合하여 相分離 構造를 갖게 만든 二親性(amphiphilic)高分子는 親水性 領域과 疎水性 領域이 적당히 balance 되게 함으로써 溶質透過性(親水性)과 濕潤時의 機械的 性質(疎水性)을 동시에 向上시키는 양호한 醫用高分子材料[4,5]로서 주목을 받고 있다.

일반적으로 secondary cellulose acetate (親水性의 hydroxyl(—OH)基와 疎水性의 acetyl 基)나 poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (親水性의 hydroxyl 基와 疎水性의 α-methyl 基)같이 分子 자체가 고유하게 二親性을 갖는 高分子의 특성을 밝히는 연구와 함께 親水性 및 疎水性 高分子의 重合에 관한 연구는 비교적 최근에 이뤄지고 있다[6~22].



*한국과학기술원 화학공학과
(Sung Chul Kim and Chang Sik Ha, Department of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Seoul, 131 Korea)

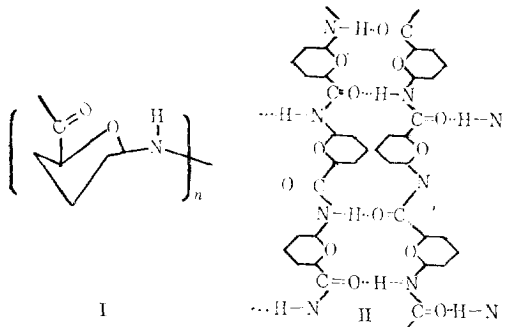
本報에서는 이러한 二親性高分子重合體의 透析膜(dialysis membrane)으로서의 기능과 물성에 관한 최근의 연구를 검토하고자 한다.

2. 相分離構造를 갖는 二親性合成高分子의 分子設計

N-vinylpyrrolidone 같은 親水性 單量體(monomer)와 styrene 이나 acrylonitrile 같은 疎水性 單量體를 중합하여 合成膜을 만들 때 反應 정도에 따라 重合體의 조성과 분자량이 달라지게 되어 그 morphology 나 미세결정 구조 등이 다르게 나타난다. 二親性高分子物質은 대개 疎水成分의 連續相(matrix)에 親水成分의 分散相(domain)이 分散된 相分離 구조를 갖는데, 이 相分離된 domain 의 크기 및 形狀은 친수/소수 성분의 함량비에 따라 변화하여 그 高分子物質의 物性을 특징지운다.

전자현미경에 의하여 관찰된 高分子複合材料의 미세 구조에 대해서는 많은 연구가 행해졌다[1~3, 6, 7, 23].

二親性高分子物質 및 合成高分子膜의 미세 구조[8, 9, 23, 24~32]도 일반적인 複合材料의 경우와 같이 大部分 相分離 구조를 가지며 이러한 相分離 구조를 갖는 二親性高分子의 分子設計에 대한 연구를 검토하여 Hashimoto 와 Sumitomo[8] 는 종합적으로 총설을 보고한 바 있다. 分子 level 에서의 미세 相分離 구조의 理想的인 model 의 하나로 이들은[9] bioxalactam 의 常溫에서의 용액 casting 중합에 의해 poly(tetrahydropyran-2, 6-diyliminocarbonyl) amide (I)를 합성하여 amide 基와 ether 基로 되는 親水部分과 tetrahydropyrane ring 의 trimethylene 基로 되는 疎水部分이 分極된 반복단위를 가져 극성의 친수성



I II

microdomain과 무극성의 소수성 microdomain이 交互로 mosaic 狀으로 배열된 구조(Ⅱ)를 제시하고 있다.

分子設計的 측면에서의 미세상분리 구조를 갖는 二親性 高分子의 合成은 現在까지 대개 ABA 혹은 AB type의 two- or tri-block (graft) copolymer의 合成法에 따르고 있으나, 이 設計硏究는 정밀화되어 최근 활발한 연구가 진행 중이다[8~22]. Table Ⅰ은 二親性 合成高分子 物質을 만들기 위하여 사용되는 疎水性 및 親水性 domain을 形成하는 단위고분자를 나타낸 것이다. 또한 지금까지 硏究된 대표적인 二親性 高分子 合成의 分子設計例를 Table Ⅱ에 요약하였다. 重付加反應(polyaddition), 重縮合反應(polycondensation), 연쇄이동제를 사용한 Radical 반응, living polymer를 이용한 分子設計 등이 이뤄지고 있는데 이에 대한 詳述은 Ref. 8에 정리되어 있으며, 本報의 범위를 넘으므로 제외하였다.

Table Ⅰ Hydrophilic and Hydrophobic Polymers

Hydrophilic	Hydrophobic
polyamine polyamide polyamino 酸 polystyrene sulfone 酸	vinyl polymer diene polymer

Table Ⅱ. Typical Molecular Design of Hydrophilic/Hydrophobic Synthetic Polymers

Component		Copolymer type	Remarks	Investigators
hydrophilic	hydrophobic			
poly(amidoamine)	polystyrene	Polyaddition PS-PAAm block; no chain transfer agent	non-thrombogenic materials to absorb heparin on their surface.	Ferruti, et. al.[10]
poly(amidoamine)	polyethylene	PE-g-PAAm polyaddition (graft); no chain transfer agent	biocompatible materials; good mechanical properties and easy processability	Martuscelli, et. al.[12]
poly(2-Hydroxy ethyl methacrylate)	polystyrene	PHEMA-b-PS Use 2- aminoethanethiol as chain transfer agent	hydrophilic and hydrophobic functions are largely influenced by the state of aggregation of each segment of each domains	Okano, et. al.[7]
poly(vinyl alcohol)	poly(acrylonitrile)	PVA-g-AN graft latex	PVA composition of the graft copolymer plays the main role to form a latex film.	Ohtusuku and Fujii[30]
poly(ethylene oxide)	polystyrene poly(isoprene)	PEO-PI-PS-PI-PEO and PEO-PS-PI-PS-PEO block (use anionic living polymer)	associatiocn of living polymers PS-PI-PS is observed; possible use as biocompatible membrane	Koetsier, et. al.[36]

3. 二親性合成高分子膜의 物性

2節에서 언급한 바 있는 分子設計에 의하여 미세상분리 구조를 갖는 二親性 合成高分子를 적절한 용매나 대기 중에서 glass 판 등에 casting하면 膜(membrane)을 얻을 수 있다.

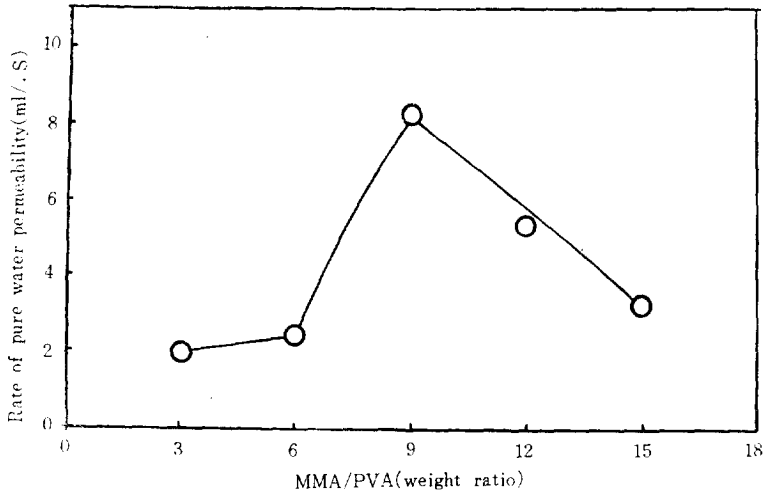


Figure 1. Effect of hydrophobic monomer in PVA-g-MMA membrane on the rate of pure water permeability.

一般的으로 膜의 特性은 막의 두께, 함수율(water content) 및 투과능(permeability)과 같은 기능적 인자(functional factor)와 화학적 구조, 결정 구조, 多孔性(pore statistics), 비대칭성 같은 구조적 인자(structural factor)에 의해서 결정된다[22]. 二親性 合成高分子膜의 物性과 기능은 分子設計的 측면에서 親水成分과 疎水成分의 化學的 구조 및 조성에 크게 의존한다.

3-1. Permeability

Fig. 1은 poly(vinyl alcohol)-g-methyl methacrylate막을 사용하여 물의 투과율을 MMA의 중량비에 따라 plot한 것[23]이다.

물은 100여 개의 分子가 水素結合을 이룬 cluster 형태로 존재한다[37]. 이 cluster들의 결속성은 膜 成分이 疎水性일 경우, 더욱 커져 큰 cluster를 형성하여 그 투과성이 현저히 감소한다. 그러나, 膜을 이루는 成分이 —COOH, —NH_2, —OH나 —CHO 같은 극성의 親水性일 때는, 이 극성기에 의해 효과적으로 물분자의 cluster들의 결합을 깨뜨려 막을 통한 투과성을 향상시킨다. 따라서, 二親性膜에서 Fig. 1이 나타내는 바와 같이 특정조성(여기서는 MMA/PVA=1:9)의 친수/소수 함량비일 때 透水率이 최대값을 가짐은 물分子의 cluster에 대하여 막을 이루는 친수/소수 성분의 작용이 balance를 이루는 조성이라고 볼 수 있다. 즉, 소수성 monomer인 MMA의 함량이 많을 때는 막의 疎水性이 높아 투수율이 낮게 되며, PVA성분이 클수록 투수율은 크다. 다만, 소수성의 성분이 작을 때는 물에 의해 팽윤된 막의 구조가 변형(압축 ; compaction)을 일으켜 오히려 透水率이 감소하는데 Fig. 1의 경우 MMA/PVA=1.5일 때는 투수율의 측정이 불가능할 정도로 막의 압축을 관찰할 수 있었다고 Uragami, et. al.[23]은 보고하고 있다.

二親性合成高分子膜에서의 용질투과성(solute permeability)에 대한 親水/疎水成分의 함량비의 관계도 透水率의 경우와 유사하다. 大塚, et. al.[24]에 의해 합성된 poly(vinyl alcohol)-g-[acrylonitrile-2, hydroxyethyl methacrylate] latex membrane의 각성분의 조성비에 따른 함수율과 溶質透過性의 관계를 보면 疎水性의 PAN 成分이 증가함에 따라 膜中의 함수율이 감소하며, 용질투과성이 감소함을 알 수 있다. 또한, 親水性의 PVA成分이 증가하면 함수율과 용질투과성이 증가하는데 PHEMA의 경우 親水性高分子라 하더라도 상대적으로 PVA에 비해 물에 대

한 親和性이 낮아 그 차로 인하여, 膜中의 PVA 相이 감소하고, PHEMA 相이 증가하게 되면, 함수율은 오히려 감소하고 용질투과성도 감소하는 경향을 보여준다.

2成分二親性膜에 2-hydroxyethyl methacrylate, ethylene 같은 제3의 탄화수소 monomer를 도입하여 3成分系의 二親性膜을 만들어 親水/疎水 成分의 함량비(hydrophilic/hydrophobic balance; HLB)를 조절할 수 있다. 전자현미경에 의하여 관찰된 막표면의 미세 구조의 morphology는 위의 graft latex membrane에서 PHEMA 相이 PAN latex 粒子相과 PVA 연속相 兩相에 존재하여 PAN-PVA 2成分系 二親性膜의 HLB를 조절하고 있음을 보여 준다. 즉, PHEMA의 조성이 8~19wt.%일 때 (PVA 24~28 wt.%; PAN 56~64wt.%) 최대의 溶質透過性과 다음에 고찰할 기계적 강도에 있어서도 가장 우수한 물성을 갖는 최적의 HLB로 조절된 것으로 나타났다.

溶質의 分子量에 따른 透過性의 변화는 대체적으로 반비례하는 경향을 갖는다. 투과계수 P는 용질의 분자량(M)에 대해

$$P \propto M^{\alpha} \quad \cdots\cdots(1)$$

(α는 constant exponential)

로 나타나고 $\alpha = -\frac{1}{2} \sim -1$의 값을 가진다. Fig. 2는 poly(vinyl alcohol)-g-[acrylonitrile-2-hydroxyethyl methacylate]膜의 각 용질분자량에 대한 용질투과성의 관계를 도시한 대표적 예이다. 이 도표에서도 알 수 있듯이 二親性合成高分子膜은 저분자량에서 中分子量에 이르는 용질투과성에 있어 상업적으로 널리 사용되고 있는 cellulose acetate 膜(시판명 Cuprophane PT-150)보다 우수한 투과기능을 갖는 것이 밝혀지고 있다[24, 29, 30, 31].

親水成分의 함량이 증가할수록 물이나 수용액에의 팽윤이 잘 되고 아울러 함수율이 증가함은 잘 알려져 있다. Fig. 3은 carboxyl group을 갖는 親水性高分子膜(poly(acrylic acid-co-methyl methacrylate); crosslinked with epoxy group (glycidyl methacrylate)[33]에서 친수성분인 acrylic

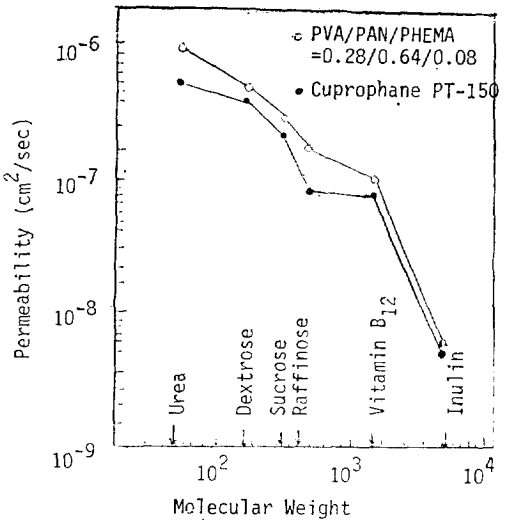


Figure 2. Relationship between molecular weight and solute permeabilities (cm^2/sec) for PVA-g-(AN-HEMA) latex membrane.

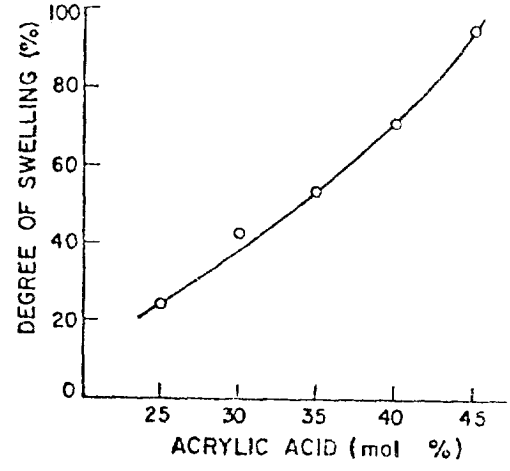


Figure 3. Degrees of swelling of hydrophilic membranes depending on the content of acrylic acid.

acid의 함량에 대한 팽윤도(degree of swelling)의 증가를 잘 보여주고 있다.

함수율과 투과율 간에는 대체로 비례적인 관계가 있다. Poly(vinylalcohol)-g-[acrylonitrile-methylacrylate-acrylamide]) graft latex mem-

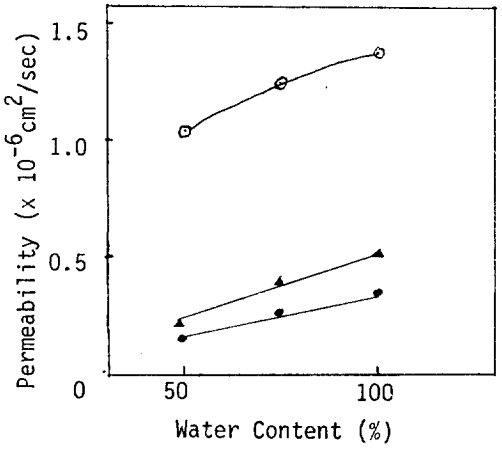


Figure 4. Effect of water content on permeabilities of PVA-g-(AN-MA-AAm) latex membranes. Solutes; ◉urea; ▲ dextrose; ● sucrose

brane[29]의 경우(Fig. 4)를 예를 들면 용질의 종류에 관계없이 모두 같은 경향을 보이고 있다. 이는 막의 함수율의 증가는 latex 입자 간격을 차지하고 있는 친수고분자 성분의 함수율을 증가시키는 것을 의미하므로, 이 때문에 膜은 구조적으로 軟性化(soften)하여 투과성이 향상되는 것으로 해석된다.

二親性合成膜은 한편으로는 물 및 溶質透過性을 향상시키기 위해 swelling이 잘 되어야 하고 또 한편으로는 과도한 팽윤에 의해 막 구조의 변형을 가져오는 것을 방지하기 위해 swelling이 제한되어야 하므로 疎水成分이 친수성분의 chain 간에 효과적인 crosslink로서 작용하여 membrane의 swelling을 조절한다. 親水性膜에서 ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA), trimethylol propane trimethacrylate (TPT)같은 架橋劑를 사용하여 막의 팽윤을 조절하는 시도는 많이 연구되어 왔다[33,34].

Fig. 5에서 poly(2-hydroxyethyl methacrylate)膜에 TPT와 EGDMA로 crosslinking을 행할 때 EGDMA 함량의 증가에 대해, swelling이 제한되어 함수율이 감소하는 것을 볼 수 있다. 또한 가교제에 의하여 透水性이 현저히 감소하는 것도 도시되어 있다. 여기서, TPT의 경우가 EGDMA보다 swelling을 더 억제하는 효과

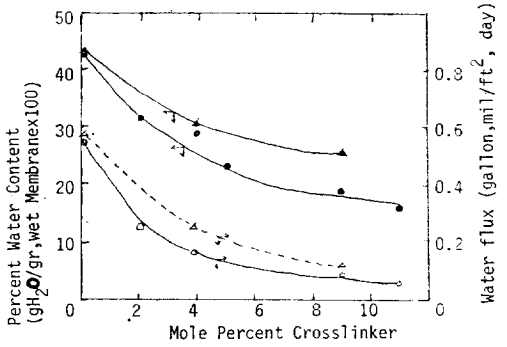


Figure 5. Water centent of and water flux through PHEMA membranes vs. crosslinking monomer content; △, ▲ EGDMA ; ○● TPT

를 가지는 것은 trivinyl基가 divinyl基의 가교제보다 더 효과적으로 가교작용을 할 수 있기 때문이다.

가교제를 사용하지 않은 二親性膜은 疎水成分의 高分子가 假架橋(pseudo-crosslinking) 作用을 하여 親水成分의 팽윤을 조절, 억제하는 것으로 추정하여 생각할 수 있다. Fig. 1에서 疎水成分의 증가에 따라 함수율이 감소하고 팽윤이 억제되는 것은 親水性膜에 crosslinking agent를 사용하여 合成膜을 만들었을 때 나타나는 가교작용과 유사하다.

그러나, 가교제를 사용하여 팽윤을 억제한 친수성막은 물 및 용질투과성을 향상시킬 수 없음에 비해 二親性膜은 疎水成分의 架橋作用에도 불구하고 적절한 HLB에서 높은 투과율을 가질 수 있음이 가장 큰 차잇점이며, 가교제의 개발에 대해 二親性膜의 合成을 개발하는 연구가 더 큰 관심을 끄는 주된 이유이다.

3-2. Mechanical Strength

함수율이 높은 막은 막의 구조가 팽윤에 의해 변형되어 기계적 성질이 좋지 못하다. Table Ⅲ은 대표적인 친수성 hydroxy methacrylate gel인 Hydron®*의 인장물성(tensile properties)을

*Hydron® (Hydron Laboratories, New Brunswick, New Jersey)은 acrylic polymer인 MMA의 methyl group을 親水性관능기(i.e. ethylhydroxyl)로 치환한 구조를 갖는 연성재료로 칫과용으로 널리 쓰이는 제품이다.

Table Ⅲ Tensile Propertie of Acrylic Gel

Water content(%)	0	1.7	2.4	4.7	6.0	9.5	10.7	19.4
Ultimate tensile strength (psi)	4370	2820	2820	1280	1120	510	200	140
Elongation (%)	2.3	2.2	3.6	2.9	6.8	19	180	175
Modulus of elasticity (psi)	295300	176000	115000	95500	55200	22700	630	290

Table Ⅳ. Tensile properties of PS and PS/PAAm copolymers

Vol. % of PAAm	Young modulus (kg/cm^2)	Yield stress (kg/cm^2)	Tensile strength (kg/cm^2)	Strain at break
0	26900	685	674	0.045
9	22500	548	551	0.055
16	22000	513	514	0.058
25	16000	362	372	0.076
33	15800	336	391	0.086

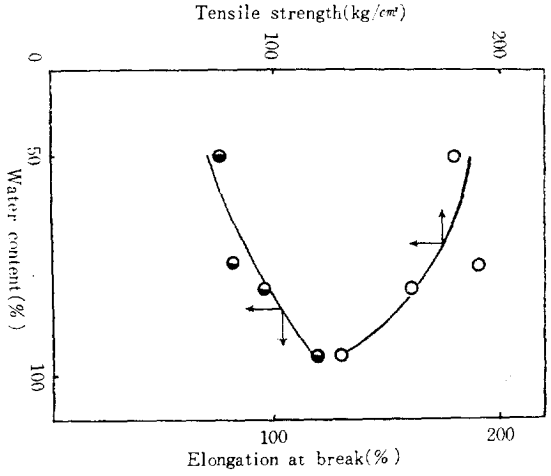
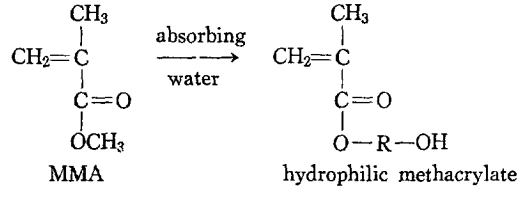


Figure 6. Effect of water content on tensile strength and elongation at break in wet state for PVA-g-(AN-MA-AAm) latex membrane.



MMA hydrophilic methacrylate

나타낸 것이다[38].

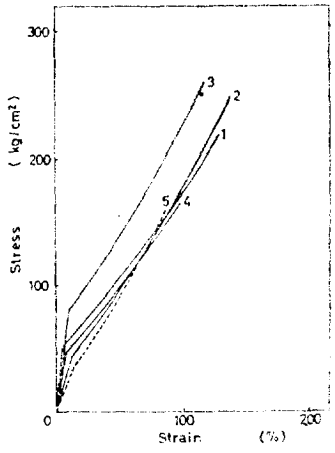
함수율의 증가에 따라 팽윤에 의하여 %elongation(伸度)은 증가하지만 기계적 인장강도(ultimate tensile strength 와 modulus of elasticity)가 현저히 감소하는 현상을 잘 나타내어 주고 있다.

Fig. 6은 二親性 高分子膜(poly(vinyl alcohol)-g-[acrylonitrile-methylacrylate-acrylamide]) graft latex membrane)[29]의 함수율에 대한 인장강도와 신장도를 나타낸 것으로 위 親水性 gel과 같은 경향을 보이고 있다.

二親性 高分子膜의 기계적 강도가 친수성분의 함량에 따라 감소되며, 역으로 소수성분의 함량 증가에 따라 강도가 증가함은 여러 보문의 결과가 일치한다[24~31].

Table Ⅳ는 poly(styrene-b-amidoamine) 共重合物[10]의 親水成分인 poly(amido amine) (PAAm)의 함량에 대한 引張物性의 변화를 나타낸 것으로 친수성분의 증가에 따라 Young 률과 인장강도가 낮아지고 破斷伸度가 높아지는 대표적인 결과이다. 疎水成分이 친수성분간의 分子간에 효과적인 crosslink 로서 작용하여 막의 팽윤을 억제하고 막구조의 변형을 제어함으로써 인장강도 등의 기계적성질을 향상시키는 역할을 한다.

Fig. 7 은 前述한 poly(vinyl alcohol)-g-(acry-



Key:
1=PVA : PAN : PHEMA
=0.28 : 0.72 : 0.00
2=0.28 : 0.64 : 0.08
3=0.26 : 0.64 : 0.10
4=0.14 : 0.47 : 0.36
5 : Cuprophane (PT—150)

Figure 7. Stress-strain Curves for PVA-g-(AN-HEMA) latex membranes and Cuprophane (PT-150) in wet state

lonitrile-2- hydroxyethyl methacrylate)[24]막의 대표적인 應力—變形 곡선으로 poly(2-hydroxy ethyl methacrylate) (PHEMA)함량이 약 10%일 때 인장강도와 Young 률이 최대임을 나타내어 주고, Young 률이 막의 강인성을 나타내는 지표의 하나라면, 시판의 cellulose acetate 막(Cuprophane PT-150)보다 비교하여 강도가 더 우수한 것임을 알 수 있다.

즉, 기계적 강도에 있어서도 二親性膜이 通常의 시판막보다 우수하며, 아울러 PHEMA 相이 친수성의 PVA 相과 소수성의 AN 兩相間에 작용하여 적절한 HLB 를 조절하여 줌으로써 PVA 24~28wt. %, PAN 56~64wt. %, PHEMA 8~19wt. %에서 가장 우수한 기계적 성질을 갖는 것으로 나타나 膜의 투과성 뿐만 아니라, 기계적 성질에 있어서도 HLB의 인자가 무엇보다 중요함을 알 수 있다.

3-3. 膜의 後處理

3-3-1. 熱處理

透過能을 향상시키기 위해 膜을 열처리하는 시도가 많이 연구되고 있다[10,23,28]. Fig. 8은 poly(vinyl alcohol)-g-methyl methacylate 膜에 疎水性의 styrene (St), acrylonitrile (AN), vinyl acetate (VAc) 및 親水性의 hydroxyethyl

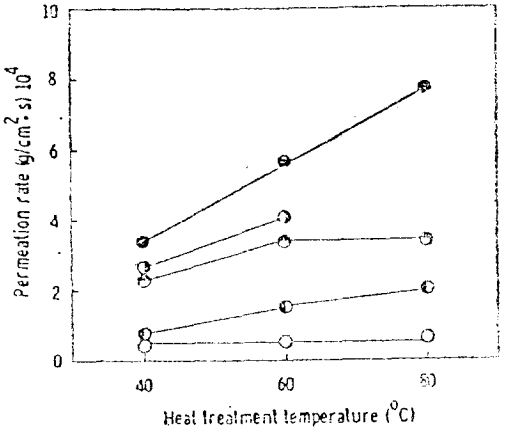


Figure 8. Effect of heat treatment temperature on the permeation characteristics,
Feed; 1% aqueous solution of poly(ethylene glycol)
●PVA/MMA/MAA=1/9/2*,
◐PVA/MMA/VAC=1/9/2
○PVA/MMA/St=1/9/2,
◓PVA/MMA/HO=1/9/2,
◑PVA/MMA/AN=1/9/1
(*1/9/2 means weight ratio of each component; i.e. PVA 3g, MMA 27g, MAA 6g)

methacrylic acid (HO), methacrylic acid (MAA) 등을 각각 graft 시킨 二親性膜의 열처리 온도에 대한 투과능의 변화를 본 것으로서

열처리 온도의 상승에 따라 투과율이 증가함을 보여주고 있다[23]. 이 결과는 막을 구성하고 있는 高分子가 열처리 온도에 따라 미세상분리(micro phase separation)를 이루어 分子間에 미세孔(microhole)이 생성되는데 기인한다.

열처리를 이용하여 二親性高分子膜의 透過能을 향상시킬 목적으로 가장 많이 쓰이는 방법이 熱水抽出[24,25,29,31]이다. 대개 合成된 二親性高分子膜을 高溫(80°C)의 水浴에서 48시간 이상 熱水抽出을 행한 후 증류수에 보존하여 시료막으로 사용한다. 熱水처리에 의하여 膜중의 可溶部가 溶出되어 膜자체에 microhole이 생성되어 透過能이 향상할 뿐 아니라, 表面의 미세구조를 보면 熱水抽出에 의해 소수성粒子間의 친수성분이 적어져 소수성粒子가 치밀하게 충진된 구조를 가져 기계적 강도도 향상시키는 2종의 효과를 갖는다.

3-3-2. 溶媒處理

今井庸二, et. al.[26]은 poly(vinyl alcohol)-g-acrylonitrile graft latex membrane에서 물의 투과성이 다른 용질 투과성에 비해 相對的으로 낮게 나타난 結果에 유의하여 이 水透過性을 높이기 위해 二親性膜에 용매처리를 행하는 연구를 수행하였다.

이들은 dimethyl sulfone(DMSO)과 dimethyl formamide(DMF)의 혼합용매를 사용하여 膜을 침적시키는 溶媒처리에 의한 透過能에 관하여 연구결과를 보고하였는데, DMSO : DMF의 比를 1 : 2로 혼합한 혼합용매로 처리한 膜의 水透過能이 약 200倍, 尿酸 투과능이 약 10倍 가량 향상되었다. poly(vinyl alcohol)-g-methyl methacrylate graft latex membrane의 경우도 혼합용매에 의한 용매처리에 의해 투과능이 대폭 개량되었다.

그런데, 親水/疎水成分의 각 polymer에 대한 溶媒의 溶解性, 팽윤성이 다르기 때문에 透過能 향상에 효과가 최대인 용매조성이 존재함은 용이하게 설명될 수 있다. 즉, poly(vinyl alcohol)-g-acrylonitrile막의 경우를 예를 들면, 친수성의 PVA는 DMSO에 의해 현저히 팽윤 혹은 용해되고, DMF에 팽윤, 용해되지 않는 반면 PAN은 DMF, DMSO에 모두 용해되지만 DMF와의 親和性이 더 커 DMSO가 matrix의 架橋化된 PVA를 적당히 팽윤시키고, 동시에 DMF가 미세영역(domain)의 섬을 이루는 PAN을 팽윤시켜 물분자로서 치환될 때에 micropore가 생성되어 透過能이 향상한다. 溶媒처리에 의하여 미세구조가 多孔質化함은 실제로 전자현미경관찰에 의하여 확인되고 있다.

용매처리에 의하여 투과능의 향상은 기할 수 있지만 인장강도 등이 다소 저하되므로 투과능과 동시에 기계적강도를 증가시키는 연구가 더 필요할 것으로 사료된다.

3-3-3. 酸處理

酸처리에 의하여 pH를 조절함으로써 특히 poly(vinyl alcohol)系 二親性高分子膜의 透過性을 향상시킬 수 있다. 山下修藏, et. al.[31] 등은 poly (vinyl alcohol)-g-methyl methacrylate막을 제조하여 투과능에 대한 酸처리의 영향을 고찰하였다.

약 6wt.% 농도의 PVA 수용액에 과염소산나트륨 수용액을 가하여 室溫에서 methanol中에 반응을 행하여 PVA aldehyde를 얻고 酸존재(HCl)하에서 이 PVA aldehyde와 分子間 acetal化反應에 의해 가교가 생성되었다.

酸농도가 증가할수록 acetal화 반응속도가 상승하고, 强度, 伸度가 함께 증가하는 결과를 가져온다. Acetal化 反應에 의해 생성된 가교로

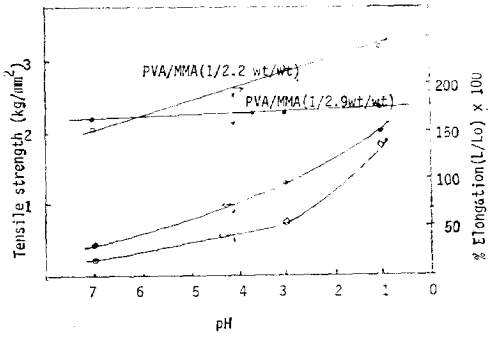


Figure 9. Effect of pH on tensile strength and elongation of PVA-g-MMA copolymer membranes

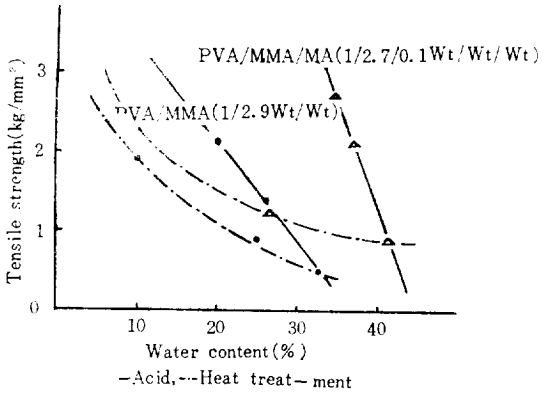


Figure 10. Relationship between tensile strength and equilibrium water content for hydrated PVA-g-MMA(MA) copolymer membranes.

인해 투과능은 다소 떨어지지만 인장강도와 伸度가 함께 증가하는 특이한 장점을 가지고 있다. Fig. 9는 pH에 대한 인장강도와 伸度를 나타낸 것으로 그 경향을 잘 볼 수 있다. 아울러 그들은 산처리막이 열처리막에 비해 함수율의 감소 변화가 그리 크지 않고 투과능도 우수할 뿐만 아니라, 강도를 증대시킬 수 있는 점에서 열처리막보다는 우수한 성질을 갖는 것으로 보고하였다(Fig. 10 참고).

그러나, 이 酸처리막의 경우의 단점은 사용시에 透析液의 流路가 폐쇄되는 등 치수안정성(dimensional stability)의 문제점을 지니고있다.

以上에서 각각 열처리, 용매처리 및 산처리에 의하여 二親性膜의 투과기능과 기계적 강도를 증가시키는 방법에 대해 실례를 들고 그 장단점을 고찰하였다. 각 처리 방법은 고유의 특징이 있어 궁극적으로 막이 요구하는 높은 물 및 용질 투과성이 강인성을 갖도록 하기 위해 分子設計的 혹은 膜처리법에 대한 보다 면밀한 연구가 계속되어야 할 것이다.

4. 二親性膜의 多孔性 (porosity)

膜에서의 多孔性은 투과기능을 설명하는데 매우 중요하다. 二親性合成高分子膜이 親水—疎水相을 갖는 미세구조에 미세한 hole이 존재함을 전자현미경이나 실험결과로 부터 확인한 바 있다. 膜의 有孔性은 pore size 및 size distribution, pore density, void volume 등을 parameter로 하여 정의된다[22]. 二親性膜의 有孔性 연구는 合成, 透過能, 기계적 성질 등의 연구에 비해 제한적이며, 有孔의 生成 원리에 관한 단 한편의 보문이 있을 따름이다,

Pegoraro, et. al.[32]은 polypropylene matrix에 grafted된 poly(acrylic acid) domain을 갖는 二親性膜의 porosity를 研究하였다. polypropylene-g-poly(acrylic acid) membrane의 water vapor adsorption이 親水性인 PAA만의 막의 경우보다 높은 것은 이 親水—疎水型 고분자막이 크기가 작은 분자는 통과시키는 반면에 큰 분자의 투과를 억제하는 미세孔(micropore)의 구조를 갖는 것에 기인한다는 점에 착안하여 전자현미경에 의하여 관찰된 PP-g-PAA membrane의 미세상분리 구조의 응력균열현상을 porosity에 연관하여 해석하였다.

疎水性 matrix에 分散되어 있는 親水成分의 domain을 solid sphere라고 볼 때, 이 구(sphere)가 팽윤되어 체적변화를 일으키면 주위 matrix는 압축을 받고 내부응력이 발생한다. Isotropic solid와 hollow sphere의 剛體에 대한 Love[39]의 탄성이론을 적용하면 총변형(total strain)과 내부응력 및 팽윤비(swelling ratio)간의 관계를 유도할 수 있다. 그런데, matrix를 구성하고 있는 疎水成分이 stiff할 경우 親水成分의 domain의 팽윤에 의해 발생한 내부응력이 어느 임계응력 이상이 되면 疎水性의 matrix에 균열현상이 일어난다. 이 임계응력(즉, yield stress)은 내부응력($\bar{p}$)과 stiffness를 나타내는 Poisson's ratio(ν)의 함수로서

$$\sigma_0=\bar{p}[3(1-2\nu)]^{\frac{1}{2}} \quad \cdots\cdots(2)$$

으로 주어진다.

polypropylene-g-poly(acrylic acid) membrane의 경우 polypropylene이 매우 stiff하여 ($\nu=0.33$) yield stress가 일어나는 임계내부응력 $\bar{p}$는 297kg/cm²이다. Fig. 11은 용적비로 40%의 poly(acrylic acid)를 함유했을 때의 막의 팽윤비에 대한 내부응력과 변형(strain)을 나타낸 것으로,

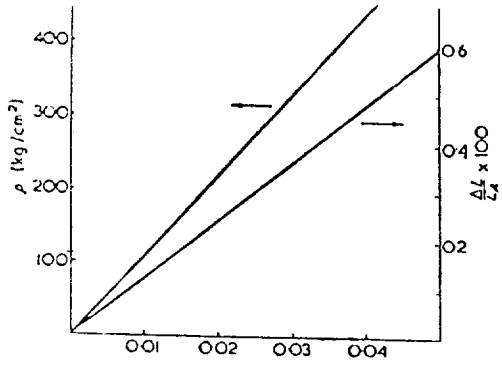


Figure 11. Pressure P and elongation against swelling ratio t for the model of the PP-g-PAA membrane (Containing 40% v/v of PAA)

임계내부응력의 조건에서($\bar{p}=297kg/cm^2$), 팽윤비 $t=0.027$이며, 총변형은 $\Delta L/L_A=0.0031$임을 알 수 있다. 그러나, 실험적으로 얻어진 total strain은 12%로 yield stress를 훨씬 초과하고 있어, 이미 이 PP-g-PAA (40% v/v of PAA) 막에는 microfracture가 생겨 이것이 pore를 형성하여 투과능을 향상시키는 것으로 추정된다고 하였다.

이 이론은 親水性 domain이 혼입된 疎水性 matrix의 팽윤현상과 막기능을 이해할 수 있는 미세공사이의 관계를 이론적으로 유도하였다는 점에서 매우 흥미를 끌만한 것이지만, 이 理論의 일차적인 가정인 matrix가 domain으로부터 멀리 떨어진 곳에서는 응력의 영향을 받지 않는다는 것은 정확하지가 않으며, domain-domain, domain-matrix 사이에 相互作用(interaction)에 관한 해석이 결여되어 있는 점 등에서 더욱 보완이 필요하며 二親性膜의 多孔性과 透過能에 관한 보다 면밀한 연구가 계속되어야 할 것으로 생각된다.

5. 結　論

二親性合成高分子膜의 응용범위와 연구방향

二親性合成高分子物質은 生體適合性[4,5]의 醫用材料로 개발되어 오고 있다. 生體와 合成고분자가 접촉할 경우, 血栓形成, 炎症등 生體반응을 일으키기 때문에 抗血栓性(non-thrombogeneity)[10,12], 抗毒性(antitoxicity)[24], 단백질의 흡착현상[5,15]등에 대한 親水·疎水 成分의 미세구조의 不均一性과의 관계에 대한 연구가 최근 계속적인 관심을 끌고 있다.

그러나, 本報에서는 二親性合成高分子膜의 透析膜(dialysis membrane)으로서의 연구내용에 국한하였기 때문에, 우수한 生體適合性을 갖는 것으로 밝혀지고 있는 二親性合成高分子에 대한 연구결과는 제외하였다.

透析膜으로서의 二親性膜은 종래의 cellulose acetate 막에 비해 우수한 투과능과 기계적 강도를 갖고 있는 것을 밝혔다. 그리고 막표면의 미세구조의 전자현미경에 의한 연구에 의해서도 확인되는 바이지만, 親水/疎水의 함량비(HLB)가 이들 物性에 미치는 영향이 매우 큼을 알았다. 또한, 열처리, 용매처리 및 산처리 등에 의하여 二親性膜의 투과능과 기계적 성질을 향상시킬 수 있음도 언급하였다. 그러나, 그 처리법에 따라 각각의 특징과 함께 장, 단점이 있기 때문에 용도에 맞는 物性을 갖는 二親性高分子膜의 合成을 위한 分子設計的 연구, 즉 새로운 二親性膜의 개발과 함께 物性을 더욱 향상시킬 수 있는 膜의 처리방법에 관한 연구가 앞으로 해결되어야 할 중요한 과제라고 생각한다.

또한, 二成分 이상의 고분자를 혼합하여 合成한 二親性膜의 HLB에 대한 미세구조와 막기능간의 일반화된 모델에 대한 수학적 도식화가 필요할 것으로 사료된다.

References

1. M. Shen and H. Kawai, AICHE J. **24**, 1 (1978).
2. L. H. Sperling, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.* **60**, 175 (1977).
3. L. H. Sperling, "Recent Advances in Polymer Blends, Grafts and Blocks," Plenum, N. Y. (1974).
4. D. F. Gibbons, *Brit. Polym. J.* **10**, 232 (1978)

5. T. Akike and Y. Sakurai, 化學の領域, **34**, 519 (1980).
6. P. Marie, R. Duplessix, Y. Gallot and C. Picot, *Macremolecules*, **12**, 1180(1979).
7. T Okano, M. Katayama and I. Shinohara, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 369 (1978).
8. K. Hashimoto and H. Sumitomo, 高分子, **29**, 536 (1980).
9. H. Sumitomo and K. Hashimoto, *Macromoleules*, **10**, 1327 (1977).
10. P. Ferruti, E. Martuscelli, L. Nicolais, M. Palma, et. al., *Polymer*, **18**, 387(1977).
11. P. Ferruti, D. Arnoldi, M. A. Marchisio, E. Martuscelli, et. al. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* Ed. **15**, 2151 (1977).
12. E. Martuscelli, L. Nicolais, F. Riva, P. Ferruti, L. Provenzale, *Polymer*, **19**, 1063 (1978).
13. Y. Ikada, K. Maejima, and H. Iwata, *Macromolecule. Chem.*, **179**, 865 (1978).
14. T. Okano, I. Shinohara, T. Akaike, and Y. Sakurai, *Polymer J.* **10**, 239 (1978).
15. 岡野光夫, 西山聖二, 篠原功, 赤池敏宏, 楼井靖久, 高分子論文集, **36**. 209 (1979).
16. K. Ito, H. Sakakura, K. Isogai, and Y. Yamashita, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **16**, 21 (1978).
17. J. J. O'Malley, T. J. Pacansky, and W. J. Stauffer, *Macromolecules*, **10**, 1197. (1977).
18. S. W. Kim and D. J. Lyman, *Appl. Polym. Symp.*, **22**, 289 (1973).
19. J. P. Billot, A. Douy, and B. Gallot. *Makromol. Chem.*, **178**, 1641 (1977).
20. T. Kotaka, T. Tanaka, M. Hattori, and H. Inagaki, *Macromolecules*, **11**, 138 (1978).
21. T. J. O'Malley, H. R. Thomas and G. M. Lee, *Macromolecules*, **12**, 996 (1979).
22. R. E. Kesting, "Synthetic Polymeric Membranes," McGraw-Hill, N. Y. (1971).
23. T. Uragami, T. Wakai, and M. Sugihara, *Angew. Makromol. Chem.* **71**, 17 (1978).
24. 大塚保治, 平林義彰, 高山茂樹, 高分子論文集, **37**, 7, 449 (1980).
25. 大塚保治, 平林義彰, 高山茂樹, 高分子論文集, **37**, 8, 507 (1980).
26. 今井庸二, 増原英一, 高倉孝一, 中路修, 山下修藏, 高分子論文集, **35**, 12, 765(1978).
27. R. Barbucci, P. Ferruti, C. Improta, M, Delfimi, et al. *Polym.*, **19**, 1329 (1978).
28. T. Uragami, K. Fujino, and M. Sugihara, *Angew. Makromol, Chem.*, **70**, 119 (1978).
29. 大塚保治, 平林義彰, 増淵潤一, 金子則夫, 高分子論文集, **36**, 4, 257 (1979).
30. 大塚保治, 藤井光雄, 高分子化學, **25**, 375 (1968).
31. 山下修藏, 高倉孝一, 今井庸二, 増原英一, 高分子論文集, **35**, 5, 283, (1978).
32. M. Pegoraro, A. Penati and A. Pizzamiglis, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 379 (1974).
33. U. Y. Kim and R. Y. M. Huang, *Europ. Polym. J.* **15**, 325 (1979).
34. T. A. Tadwin, A. S. Hoffman, and W. R. Vieth, *J. Appl. Polym. Sci*, **14**, 1339 (1970).
35. J. J. Herman, R. Jerome, P. Teyssie, M. Gervais, and B. Gallot, *Makromol. Chem.* **179**, 1111 (1978).
36. D. W. Koetsier, A. Bantjes, J. Feijen, and D. J. Lyman, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* Ed **16**, 511 (1978).
37. G. Némethy and H. A. Scheraga, *J. Chem. Phys.* **36**, 12, 3382 (1962).
38. W. J. O'Brien, J. Hermann, and T. H. Shepherd, *J. Biomed. Mater, Res.*, **6**, 15 (1972).
39. A. H. E. Love, "A treatise on the Mathematical Theory of Elasticity," Dove Publications, New York, (1944). 103.