

준결정성 Poly(Vinyl Alcohol) 팽윤 비공성 막의 용질 투과능

심 정 섭 · 김 태 호*

서울대학교 공업화학과 · *성균관대학교 화학공학과
(1987년 9월 29일 접수)

Permeability of Solutes through Water Swollen Semicrystalline Non-porous Poly(Vinyl Alcohol) Membrane

Jyong Sup Shim and Tae Ho Kim*

Dept. of Chemical Technology, College of Eng., Seoul National Univ., Seoul 151, Korea

*Dept. of Chemical Engineering, College of Eng., Sung Kyun Kwan Univ., Seoul 110, Korea

(Received September 29, 1987)

요 약: 팽윤된 준결정성 poly(vinyl alcohol) 가교막을 통한 용질의 확산에 결정화도가 미치는 영향을 설명할 수 있는 새로운 모델을 개발하였다. 무정형 팽윤 가교막을 통한 용질의 확산 모델인 Peppas-Reinhart 모델을 변형, 결정화도와 normal 용질 확산계수의 정량적인 관계를 다음 식으로 나타내었다.

$$\frac{D_c}{D_{z,1}} = \left(\frac{1 - v_c}{\tau} \right) f \left(\frac{\bar{M}_c - \bar{M}_c^*}{\bar{M}_n - \bar{M}_c^*} \right) \exp \left(\frac{-\pi r_s^2 l_s v_3}{V_1 v_1} \right)$$

Glutaraldehyde로 가교한 PVA 막을 90-120°C에서 열처리하여 결정성을 부여하였으며 theophylline과 vitamin B₁₂를 용질로 선택하여 확산 실험을 하였다. 그 결과 결정의 평형 부피분율의 감소에 따라 normal 용질 확산계수가 비례적으로 감소함을 확인하여 이 모델을 적용할 수 있음을 입증하였다. 제조한 막의 결정화도는 21.1%에서 40.5% 사이의 값을 얻었고 결정 크기는 48.3Å 인 것이 내부 평면 간격 4.56Å 으로 되어 있었다.

Abstract: A model was developed to express the diffusion coefficient of solutes through water swollen and semicrystalline polymeric networks. This model is based on extension of Peppas-Reinhart's model with the crystallites described as impermeable diffusion barriers forming the "walls" of hypothetical amorphous pores. The generalized diffusion model for the semicrystalline water swollen PVA membranes is proposed as the following equation:

$$\frac{D_c}{D_{z,1}} = \left(\frac{1 - v_c}{\tau} \right) f \left(\frac{\bar{M}_c - \bar{M}_c^*}{\bar{M}_n - \bar{M}_c^*} \right) \exp \left(\frac{-\pi r_s^2 l_s v_3}{V_1 v_1} \right)$$

It has been shown that the normalized diffusion coefficients decrease linearly as the equilibrium volume fractions of crystalline membranes increase. This model was applied to the permeation experiments of theophylline and vitamin B₁₂ through semicrystalline PVA membranes. These

membranes were prepared by heat treatment (annealing) of amorphous PVA membranes. The degree of crystallinity varies between 21.1% and 40.5% on a dry basis. The size of the crystallites was 48.3Å and the interplanar spacing of (101) crystallographic plane was 4.56Å.

서 론

고분자 소재가 분자설계에 의해 다양한 형태로 개발되면서 고분자막을 이용한 응용범위도 확산되어 가고 있다. 인공장기 및 약의 서방성등 인체 적용 의약분야에 쓰이는 대표적인 고분자막 소재로 poly(vinyl alcohol), poly(methyl methacrylate), poly(2-hydroxyethyl methacrylate)계 등을 들 수 있다. 이들 hydrogel 고분자막의 matrix 변화를 위한 분자설계 인자는 다공성, 가교도, 친수성, 팽윤도 및 결정화도이다. 가교된 수팽윤 비공성 막의 이용에 있어서 가교비의 변화에 따른 막내의 용질확산계수 변화에 관해서는 Yasuda,^{1,2} Dwyer,³ Kojima,^{4,5} Peppas^{6,7} 등이 보고하고 있는데 이들은 고분자막의 용질투과에 대한 screening 효과에 자유공간 개념을 도입하여 용질확산계수와 평형부피팽윤도와의 직선적 함수관계를 여러 형태로 보였다. screening 효과를 나타내는 인자로는 가교사이의 평균분자량, mesh크기, 가교밀도등을 사용하였으며 이들이 변화함에 따른 영향을 이론적으로 유도하였다. 그들 중에는 팽윤도의 범위에 따라 용질확산계수와 함수관계에 있는 용질의 크기, 가교비 등으로 표현된 모델들이 최근에 Peppas 등^{8,9}에 의해 발표된 바있다. 그러나 이들 식에서는 결정성에 대하여는 고려하지 않고있다.

대부분의 막이 제조과정에서 hydroxy기 등에 의해 결정성을 일부 갖게되는 것이 일반적이거나 이 결정성 부여에 따른 정량적인 연구는 보고된 바 없고 정성적인 표현만이 보일 뿐이다.^{10,11} 결정영역은 연쇄의 배열과 자유공간에 극히 민감한 변화를 주는 요인이 되며 용질확산에 필요한 자유공간의 감소는 확산의 특성길이를 크게하는 결과를 가져온다. 본 연구에서는 결정성 부여가 용질

확산에 미치는 영향을 정량적으로 표현하는 직선식을 이론적으로 유도하고 결정성 부여가 용이하고 팽윤상태에서 충분한 강도를 보유할 수 있는 poly(vinyl alcohol)(PVA) 막을 택하여 생화학적 용질인 vitamin B₁₂, theophylline등을 사용 확산실험을 통하여 이 모델의 타당성을 확인 검토하였다.

이 론

무정형 팽윤 비공성 막을 통한 용질확산에 관한 모델은 Chandrasekhar의 뿔이론¹²과 Eyring의 활성화에너지에 관한 이론,¹³ Cohen과 Turnbull의 자유공간이론¹⁴등에 근간을 두고 Dwyer¹⁵등은 cage이론으로 수렴하여 cage에 갇혀있던 용질분자가 충분한 에너지를 얻게 되면 고분자 연쇄밀도에 동요를 주어 다음 cage로 옮겨간다고 하였다. Yasuda,¹⁶ Colton¹⁷등의 연구를 거쳐 최근에 Peppas 등^{7,9}이 유도해 낸 모델은 두가지로 표현되는데, 한 식은 고분자의 평형부피분율 ν_{3s} 이 극대로 팽윤된 평형상태 ($\nu_{3s} < 0.10$)에서 normal 용질확산계수가 가교사이의 분자량 $\bar{M}_c$ 의 함수로 정의되는 mesh크기에 정비례하고 용질의 hydrodynamic radius r_s 에 $\exp(-r_s^2)$ 로 비례하며 팽윤도 Q_m 과는 지수적으로 비례함을 나타낸다. 두번째 식은 팽윤도가 크지않은 적당히 팽윤된 막($\nu_{3s} = 0.10 \sim 0.50$)의 용질확산에 de Gennes의 scaling분자이론¹⁸을 적용하여 표현하였다.

준결정성 팽윤 비공성막을 통한 용질확산에서는 분배계수, 용질확산계수, 용질투과도등은 막내의 각 상 안에서는 독립적이며 결정상 내로 확산되는 것은 무정형상에 비하여 거의 무시할 만하다. 결정은 부가되는 매듭이 되고 막의 mesh크기

를 감소시켜 고분자연쇄의 활동도를 감소시킨다. 이로서 결정화도의 증가는 용질의 활성화에너지를 감소시켜 용질투과능이 저하된다. 본 보고의 모델 전개는 Feng¹⁹이 다공성 촉매 속의 기체 확산에 관해 설명한 세공모델에서 개념을 얻어 비슷한 전개방법을 택하였다. Fig.1에 용질확산이 이루어지는 무정형영역을 원기둥의 세공으로 나타내어 그 길이 l 와 원의 반경 r , 그리고 배향 ψ 을 표시하였다. 배향함수 ψ 는 세공의 방향각 θ 와 회전각 ϕ 로 특징지워지는 함수로 다음과 같다.

$$d\psi = d\theta d\phi \sin\theta \quad (1)$$

준결정성 팽윤 가교막 내의 한 단면은 결정단면과 크기와 배향이 모두 다른 무정형 원기둥단면들의 집합체이다. 그 단면을 통과하는 용질의 총괄유량은 모든 무정형단면을 통한 flux의 합으로 얻어진다.

$$\underline{J} = \int_{r\psi} \{ \mathcal{J}_i(\psi) J_i(r, l) n(r, \psi) d\psi dr \quad (2)$$

단위 flux $J_i(r, l)$ 의 일반적 표현은

$$[J_i(r, l)] = - \left[\frac{1}{f(r)} \right] \left[\frac{dC_i}{dl} \right] \quad (3)$$

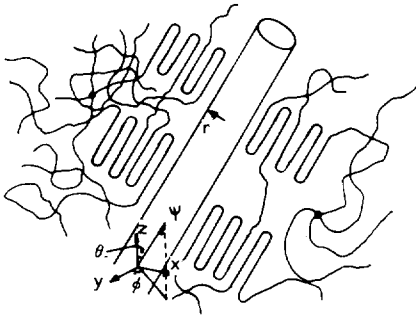


Fig. 1. Polymer microstructure of a crosslinked semicrystalline membrane.

인데, $[J_i(r, l)]$ 은 단위 flux의 벡터 array이고 $[dC_i/dl]$ 은 배향에 따른 농도 구배이다. $[1/f(r)]$ 은 그 계의 기하학적 인자들의 matrix이며, 일반적으로 농도 $[C]$ 는 배향 ψ 과 반경 r 에 독립적이다. 식(3)을 식(2)에 넣어서 일반화하면,

$$[J] = - \int_{r\psi} \{ [f(r)]^{-1} \underline{\mathcal{J}}_i(\psi) \cdot \nabla [C] \} n(r, \psi) d\psi dr \quad (4)$$

이 된다. 이 식을 변형하여 측정가능한 값으로 표시하면

$$[J] = - \int_{r=0}^{\infty} \{ [f(r)]^{-1} \underline{k}(r) \cdot \nabla [C] \} dv'_a(r) \quad (5)$$

로 표현된다. $\underline{k}(r)$ 은 2차 텐서로 용질분자가 여러 다른 무정형 영역안에서 움직여 가는데 용이한 정도를 나타낸다. $va'(r)$ 는 반경이 r 이하의 무정형 영역이 차지하는 공간분율이다. $\underline{k}(r)$ 과 $va'(r)$ 은 다음과 같다.

$$\underline{k}(r) = \frac{\int_{\psi} \{ \mathcal{J}_i(\psi) \mathcal{J}_i(\psi) n(r, \psi) d\psi \}}{\int_{\psi} n(r, \psi) d\psi} \quad (6)$$

$$va'(r) = \int_{r=0}^r \int_{\psi} n(r, \psi) d\psi dr \quad (7)$$

실제 응용을 위해서는 식(5)를 일차원적 확산의 경우로 단순화시켜야하며 식(8)로 나타내어 진다.

$$[J_j] = - \int_{r=0}^{\infty} \left[\frac{1}{f(r)} \right] \left[\frac{dC}{dj} \right] k_{jj}(r) dv'_a(r) \quad (8)$$

여기에서 j 는 방향, $k_{jj}(r)$ 는 j 방향으로의 역 비틀림인자이다. 등방성인 준결정성 막인 경우에 $k_{jj}(r)$ 도 등방성으로 크기는 κ 로 표시된다. 그런데 공간분율인 $va'(r)$ 는 무정형영역의 부피분율이면 식으로 표시하면,

$$va'(r) = v_1 + v_3 = 1 - v_c \quad (9)$$

이다. v_1 는 팽윤제의 부피분율이고 v_3 는 무정형 고분자의 평형상태에서의 부피분율, 그리고 v_c 는 팽윤상태의 평형 결정고분자의 부피분율이다. 무정형 상인 원기동들이 균일한 반경을 갖고 있는 계에서는 총괄유량은 식(9)를 식(8)에 대입하여 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$J = \frac{-(v_1 + v_3)k}{f(r)} \cdot \frac{dc}{dx} \quad (10)$$

용질이 준결정성 팽윤 가교막을 통하여 확산되는 확산계수 D_c 는

$$D_c = \frac{(v_1 + v_3)k}{f(r)} \quad (11)$$

그리고 $\kappa = \tau^{-1}$ 로 놓으면 다음과 같이 된다.

$$D_c = \frac{(v_1 + v_3)k}{\tau f(r)} \quad (12)$$

또한 $1/f(r)$ 은 여기에서는 확산계수로 대치시킬 수 있으므로 식(12)는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$D_c = \frac{(1 - v_c)D_{213}}{\tau} \quad (13)$$

이 식은 아주 유용한 형태로서 τ 는 널리 알려져 있는 비틀림(tortuosity)이며 분석한 계와 유사한 다공성 촉매내에서 얻은 τ 의 값은 3.0으로 보고되어 있다.^{20, 21} D_{213} 은 용질(하첨자 2)이 용매인물(하첨자 1) 속에 팽윤된 상태로 무정형 막(하첨자 3) 속에서 확산되어 가는 확산계수를 뜻한다. D_{213} 의 값은 무정형 팽윤 고분자막을 통한 확산에 관한 Peppas-Reinhart 모델⁸에서 다음과 같이 나타내었다.

$$\frac{D_{213}}{D_{21}} = f\left(\frac{\bar{M}_c - \bar{M}_c^*}{\bar{M}_n - \bar{M}_c^*}\right) \exp\left(\frac{-\pi r_s^2 l_s}{V_1(Q_m - 1)}\right) \quad (14)$$

D_{21} 은 용질의 물속에서만 확산계수를 나타내며 l_s 는 용질의 특성펄길이, V_1 은 용매의 자유공간, $\bar{M}_c^*$ 는 가교사이의 임계 수평균 분자량으로 확산이 일어날 수 없는 임계값이다. 식(13)으로 준결정성막을 통한 용질확산에 결정화도가 미치는 효과를 정량적으로 표시할 수 있음을 실험에 의하여 증명하였다.

실 험

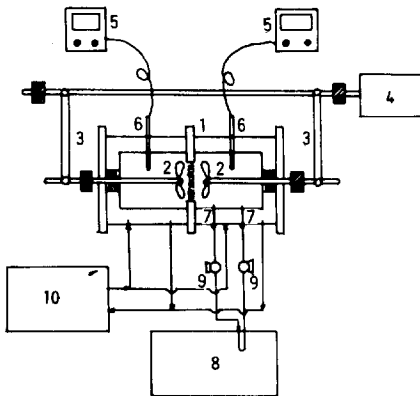
시 약

PVA는 Du Pont사제 Elvanol(grade 71-30)을 그대로 사용하였다. 이것의 가수분해율은 99.8%, 수평균 분자량 $\bar{M}_n$ 은 52,800, polydispersity index는 2.141이며 출발물질인 poly(vinyl acetate)가 유리 라디칼 반응기구로 만들어졌으며 이것을 가수분해하여 만든 PVA는 tacticity가 atactic일 것으로 추정하였다.^{22, 23} 가교제는 Baker Chem. 사제 glutaraldehyde 25%(vol) 수용액을 실험 바로 직전에 2.5%(vol)로 희석하여 사용하였다. theophylline ($C_7H_8N_4O_2$)은 Sigma Chem. 사제로서 r_s 는 3.7Å로 보고되어 있다.²⁴ 37°C 물속에서 확산계수 D_{21} 은 $8.74 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 이다. vitamin B₁₂ (cyanocobalamin C₆₃ H₈₈ Co N₁₄O₁₄P)는 Sigma Chem. 사제의 결정형을 사용하였다. r_s 는 8.36Å이며 37°C 물속에서의 확산계수는 $3.79 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 이다.^{24, 25, 26}

확산장치

Fig. 2에 확산장치를 나타내었다. 두 확산실은 똑같은 수평적 원기둥형 Plexiglass로 만들었다.

Colton²⁷이 사용한 batch dialyzer와 유사한 구조와 유동조건을 갖게 하고 확산실의 온도는 $37.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 로 유지하였으며 확산실의 낮은 농도 쪽의 옆에 부착된 주사바늘을 통하여 연결된 고무관을 정량펌프로 유속을 일정히 유지시키면서 계속적으로 환류되는 flow quartz curette 시료용기를 통하여 UV흡광분석기(Perkin-Elmer, Model 559)로 보내어 분석을 하였다.



- | | |
|------------------------|-------------------------|
| 1. Dialyzer | 6. Thermocouple |
| 2. Agitator | 7. Syringe Needle |
| 3. Rubber Belt | 8. UV Spectrophotometer |
| 4. Motor | 9. Metering Pump |
| 5. Digital Thermometer | 10. Constant Bath |

Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus.

PVA 막의 제조

PVA 고분자막의 제조는 다음과 같이 하였다. 즉, 8.4%(wt) PVA 수용액 125ml에 순서적으로 상온에서 50%(vol) methanol 수용액 10.0 ml, 1.8 M 빙초산 15.0 ml, 2.5%(vol)glutaraldehyde 8.5ml와 1.8M 황산 5.0ml를 넣고 즉시 8개의 직경 9.0cm인 페트리접시에 나누어 같은 양씩 넣었다.²⁸ 가교된 막을 떼어내어 정제 후 무게의 변화가 없을 때까지 실온에서 감압하에 건조시켰다. 결정화도를 높이기 위하여 유리전이온도($T_g=85^\circ\text{C}$) 이상인 90°C , 105°C , 120°C 로 유지된 오븐 속에서 15분간 열처리하였다. 실온으로 온도를 내린 후 확산실험을 위하여 적당한 크기(반경이 약 2cm 정도)로 잘라내어 우선 무게를 측정하였다. 그 잘라낸 시료를 증류수로 채운 용기에 넣어 37.0°C 로 유지되는 항온조에 보관하고 평형상태로 팽윤될 때까지 무게를 측정하면서 10여일간 확인하였다.

용질투과실험

Theophylline 용액은 0.030g/l 농도로 만들었다. 표준용액의 보정곡선은 271nm 에서 얻었다. 팽윤된 막의 무게를 잰 후에 두께를 다섯군데 측

Table 1. The Thickness of Membranes

Membrane Identification Code Number	Membrane Thickness $\times 10^2(\text{cm})$
A.1	3.66 ± 0.11
A.2	4.15 ± 0.11
A.3	3.90 ± 0.10
B.1	5.28 ± 0.20
B.2	3.53 ± 0.07
B.3	4.27 ± 0.23
B.4	4.75 ± 0.16
B.5	3.75 ± 0.15
C.1	5.44 ± 0.15
C.2	3.93 ± 0.22
C.3	4.89 ± 0.12
C.4	2.97 ± 0.12
C.5	3.39 ± 0.09
D.1	3.69 ± 0.13
D.2	4.46 ± 0.09
D.3	5.12 ± 0.10
D.4	4.39 ± 0.21

정한 값을 평균하여 Table 1에 나타내었다. 확산실에 설치한 막 주위의 정지된 상을 없애기 위한 교반은 134 rpm으로 일정하게 유지하였다. 간헐적으로 용액의 분해등을 관찰하기 위하여 $200\sim 500\text{nm}$ 사이의 완전흡수곡선을 보았다. theophylline에 대하여는 15시간만에 한 batch를 종료시켰다. vitamin B_{12} 는 투과실험동안 분해방지를 위한 빛의 차단에 노력하였다.²⁹ 0.1g/l 농도의 vitamin B_{12} 용액을 만들어 361nm 에서 보정곡선을 얻었다. vitamin B_{12} 의 투과실험은 한 batch당 48시간이 소요되었으며 막의 분배계수를 측정하기 위하여 투과실험이 끝난 후 사용한 막을 3등분하여 정확히 농도를 알고 있는 세개의 vitamin B_{12} 용액에 따로 넣고 37°C 에서 2일간 보관한 후 그 변화량으로부터 환산하여 용질의 분배계수를 구하였다.

평형부피분율

팽윤막의 평형부피분율을 계산을 위한 밀도 및 부피의 측정은 공기중에서 우선 막의 무게를 잰 후 즉시 n-heptane 속에서 무게를 측정함으로 가

능하였다.³⁰ 팽윤된 준결정성 시편(2cm×2cm)의 무게측정을 끝낸 다음 40℃, 55mmHg로 유지되는 진공오븐 속에서 말렸다. 건조상태의 무게변화가 없을 때 공기중에서와 n-heptane 속에서의 무게를 다시 측정하였다. 결정영역의 부피분율은 결정화도를 측정하여 얻었으며 그 측정은 Perkin-Elmer Model DSC-IB에 의하였다.

X-선 회절실험

제조한 막에서 결정상의 형태와 분포를 보기 위하여 광각X-선 회절실험을 하였으며 결정면간 거리와 crystallite의 크기 등을 구하였다. 회절기는 자동화된 Siemens Power Diffractometer를 사용하였으며 Cu tube의 최고전원 40kV와 전류 20mA로 나오는 빛을 광원으로 하였다.

결과 및 고찰

PVA막의 물성

팽윤막의 밀도와 부피, 팽윤상태에서 막의 평형

무게분율과 부피분율등을 Table 2에 나타내었다. 측정온도인 26℃에서 n-heptane의 밀도는 Gunn과 Yamada식³¹을 이용하여 20℃에서의 표준값 0.684 g/cm³을 26℃ 값으로 보정하였다. 평형고분자 무게분율 w_p 과 $v_{3,s}$ 는 다음 식으로 정의된다.

$$w_p = \frac{W_a}{W_{a,s}} \quad (15)$$

$$v_{3,s} = \frac{V_{p,d}}{V_{p,s}} \quad (16)$$

윗식에서 $V_{p,d}$ 는 건조막의 부피, $V_{p,s}$ 는 팽윤막의 부피, W_a 는 공기 중에서 건조막의 무게, $W_{a,s}$ 는 공기 중에서 팽윤막의 무게이다. 결정영역의 평형부피분율 v_c 를 결정하기위한 막의 결정화도는 DSC에 의한 고분자의 융해열 ΔH^* 을 계산하여 얻었다. 결정화도 $X(t)$ 는 ΔH^* 와 100% 결정인 PVA의 융해열 ΔH_c 와의비로 얻을 수있다. ΔH_c

Table 2. Swelling Characteristics of PVA Membranes

Membrane Identification Code Number	Membrane Swollen Volume (cm ³)	Polymer Weight Fraction	Polymer Volume Fraction	Density of Swollen Membrane (g/cm ³)
A.1	1.566	0.3764	0.4135	1.099
A.2	1.766	0.3550	0.3893	1.091
A.3	1.772	0.3141	0.3490	1.080
B.1	2.217	0.2304	0.2855	1.063
B.2	1.549	0.2435	0.2848	1.062
B.3	1.801	0.2318	0.2582	1.056
B.4	2.071	0.2415	0.2792	1.062
B.5	1.598	0.2542	0.3037	1.068
C.1	2.328	0.2342	0.2686	1.059
C.2	1.740	0.2284	0.2853	1.065
C.3	2.157	0.2377	0.2770	1.061
C.4	1.481	0.2081	0.2519	1.054
C.5	1.363	0.2749	0.3250	1.074
D.1	1.966	0.2735	0.3167	1.071
D.2	2.037	0.2396	0.3037	1.067
D.3	3.695	0.2110	0.2420	1.053
D.4	1.943	0.2121	0.2396	1.051

는 1.05Kcal/mole로 문헌치³²를 그대로 사용하였다. Table 3에 결정화도의 값을 표시하였는데 이 값은 시료 각각에 대하여 세번 측정하여 평균한 값이다. 결정화도는 21.1%에서 40.5%사이의 값을 얻었으며 온도를 90℃, 105℃, 120℃로 변화시켜 열처리하여 얻은 시료에서는 온도와 결정화도의 상관관계는 보이지 않았다. 평형상태로 팽윤된 막의 결정영역의 부피분율 v_c 는 다음과 같이 계산하였다.

$$V_{c,d} = W_a X(t) / \rho_c \quad (17)$$

$$v_c = \frac{V_{c,d}}{V_{p,s}} \quad (18)$$

Table 3. Crystallinity and Crystalline Volume Fraction of PVA Membranes

Membrane Identification Code	Annealing Temperature (°C)**	Average Degree of Crystallinity (from DSC Measurements)	Crystalline Volume Fraction (v_c)
A.1	120	0.339	0.134
A.2	120	0.248	0.111
A.3	120	0.405	0.092
B.1	105	0.317	0.067
B.2	105	0.211	0.066
B.3	105	0.342	0.072
B.4	105	0.252	0.083
B.5	105	0.311	0.093
C.1	90	0.366	0.098
C.2	90	0.405	0.117
C.3	90	0.244	0.072
C.4	90	0.352	0.105
C.5	90	0.347	0.082
D.1	*	0.216	0.072
D.2	*	0.313	0.072
D.3	*	0.296	0.069
D.4	*	0.286	0.068

* Samples that were not annealed.

** Annealing times were fixed for 15 minutes.

ρ_c 는 100% 결정상 PVA의 밀도로 1.345g/cm³이며 $V_{c,d}$ 는 막내의 결정영역의 부피로서 팽윤된 후에도 변화가 없다.³⁴ 평형상태로 팽윤된 막의 결정부피분율 v_c 는 0.066에서 0.134사이의 값을 나타내었다. 실험에 적용한 가교비는 예비실험에 의해 막에 결정성을 부여하는데 충분히 큰 가교사이의 분자량 $\bar{M}_c$ 를 결정한 결과값으로 이때의 적절한 가교비는 0.01(PVA반복단위 mole당 glutaraldehyde의 mole수)로 얻었으며 Peppas-Merrill 식³⁵으로 결정한 $\bar{M}_c$ 의 값은 4,670이었다.

Crystallite 의 크기

본 실험에서 얻은 PVA가교막의 X-선 회절 패턴을 Fig.3에 보였다. 회절곡선의 최대 peak가 $2\theta = 19.5^\circ$ 에서 나타났는데 이 peak는 (101)과 (10 $\bar{1}$) 결정면에 의한 복합적인 것이며 이 X-선회절곡선으로부터 막내의 결정영역은 monoclinic 단결정의 규칙성을 가진 것으로 확인되었고 이미 보고된 문헌^{36,37}과 일치하였다. 이 peak의 중간폭($\beta_{1/2} = 1.65^\circ$)과 X-선의 파장($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$)으로부터 결정면간 거리는 Bragg식을 이용하여 $4.53 \sim 4.60 \text{ \AA}$ 으로 계산되었고 Scherrer식³⁸으로 결정크기는 측정한 막에서 거의 모두 $48.3 \text{ \AA}$ 의 값을 얻었다. 이때 적용한 Scherrer 상수는 0.89³⁸로 하였다. crystallite 크기의 변화가 거의 없는 균일한 값을 나타낸 것

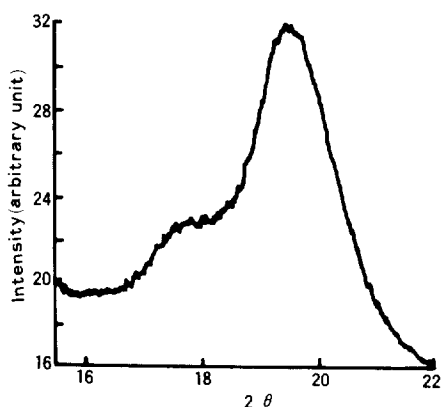


Fig. 3. The diffracted X-ray intensity versus the 2θ angle.

으로 보아서 제조막의 가교비 선정, 정제 및 열처리 과정이 정밀하게 이루어진 것으로 사료된다.

용질 확산계수의 결정

총괄물질전달계수 K_0 는 각 확산실의 농도와 부피를 측정하여 Leonard-Blumle식³⁹으로 계산하였다. 용질투과계수 P_{lm} 과 용질확산계수 D_c 를 얻는 방법은 무차원 보정항과 총괄물질전달계수를 함께 사용하여 iteration method로 전산처리하였다. 전산처리 순서를 나타내면,

- i) 경계면의 저항을 무시하여 $P_{lm} = K_0$
- ii) wall Sherwood 수를 정한다.
- iii) 각 확산실에서 경계면 물질전달계수 (k_1, k_2)를 결정한다.
- iv) 다시 새로운 용질투과계수를 다음식으로 정한다.

$$\frac{1}{P_{lm}} = \frac{1}{K_0} - \frac{1}{k_1} - \frac{1}{k_2} \quad (19)$$

v) 새로 얻은 용질투과계수를 다음 반복계산에 다시 사용한다. 이 반복계산은 4회로 2×10^{-4} %내의 정확도를 가진다. 용질확산계수 D_c 는 다음식으로 얻을 수 있다.

$$D_c = \frac{P_{lm} \Delta x}{S} \quad (20)$$

Δx 는 막의 두께이고 S 는 용질분배계수이다. 투과 실험에 성공한 막에 대하여 얻은 값을 theophylline에 대하여는 Table 4에, vitamin B₁₂는 Table 5에 나타내었다. 이 도표들로부터 theophylline은 용질투과계수가 $4.21 \times 10^{-5} \sim 10.2 \times 10^{-5} \text{ cm/sec}$, 용질분배계수 $1.11 \sim 1.63$, 용질확산계수 $1.29 \times 10^{-6} \sim 3.02 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 의 값을 알 수 있으며 vitamin B₁₂에서는 용질투과계수 $3.73 \times 10^{-6} \sim 7.45 \times 10^{-6} \text{ cm/sec}$, 용질분배계수 $0.489 \sim 0.818$, 용질확산계수 $3.17 \times 10^{-7} \sim 5.17 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 의 값을 알았다. theophylline과 vitamin B₁₂ 확산계수의 값을 비교해보건대 용질분자의 크기가 작은 theophylline의 확산계수

가 vitamin B₁₂의 확산계수보다 10배 더 큰 값을 나타내고 있으며 두 용질의 확산계수 모두 일반적인 팽윤막을 통한 용질확산계수의 범위인 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ⁴⁰에 들어 있으므로 실험에서 얻어진 위의 값들이 타당한 것으로 생각된다.

모델의 확인

식(13)에서 양변을 $D_{2,1}$ 즉 용매안에서의 용질확산계수로 나누면 normal형태로 얻어진다.

$$\frac{D_c}{D_{2,1}} = \frac{(1-\nu_c)D_{2,13}}{\tau D_{2,1}} \quad (21)$$

식(21)은 준결정성 막의 평형부피분율에 대하여 normal 확산계수가 부의 직선관계가 있음을 나타낸다. 이식을 증명하기 위하여는 실험에서 얻은 D_c 값을 대입하여 구한 normal 확산계수를 ν_c 에 대하여 plot 하여보면 되는데, 그 결과를 Fig.4에 나타내었다. Fig.4로 용질의 확산계수가 결정영역의 부피증가에 따라 정량적으로 감소함이 확인되었다. 무정형영역을 통한 용질확산계수의 normal값은 평형부피 팽윤도 Q_m 의 함수이며, 동시에 부피분율의 합이 1이 되어야 함으로 결정영역의 평형부피분율 ν_c 의 함수가 된다. 따라서 Fig.4의 직선관계는 $D_{2,13}/D_{2,1}$ 의 값이 결정화도가 변하여도 일정한 값을 나타냄을 뜻한다. 높은 팽윤도의 무정형 가교막을 통한 용질확산에 대해 적용되는 Peppas-Reinhart모델 식(14)에 포함시키면 식(22)를 얻을 수 있다.

$$\frac{D_c}{D_{2,1}} = \frac{(1-\nu_c)}{\tau} f\left(\frac{\bar{M}_c - \bar{M}_c^*}{\bar{M}_n - \bar{M}_c^*}\right) \exp\left\{\frac{-\pi r_s^2 l_s}{V_1(Q_m - 1)}\right\} \quad (22)$$

식(22)의 평형부피 팽윤도 Q_m 은 결정부분을 제외한 무정형영역의 평형부피 팽윤도를 나타낸다.

$$Q_m = \frac{1}{\nu_3^*} = \frac{\nu_1 + \nu_3}{\nu_3} = \frac{1 - \nu_c}{\nu_3} \quad (23)$$

Table 4. Diffusion of Theophylline through PVA Semicrystalline Membranes

Membrane Identification Code Number	Solute Permeability Coefficient $P_{im} \times 10^6$ (cm / sec)	Solute Partition Coefficient S	Solute Diffusion Coefficient $D_c \times 10^6$ (cm ² / sec)	Normalized Diffusion Coefficient D_c / D_{20}
A.1	4.21	1.20	1.29	0.148
A.3	5.70	1.11	2.06	0.235
B.1	6.43	1.20	2.72	0.311
B.2	10.2	1.35	2.67	0.306
B.4	6.66	1.36	2.35	0.268
C.1	5.61	1.63	1.85	0.212
C.2	5.81	1.37	1.67	0.191
D.2	7.03	1.33	2.36	0.269
D.4	7.91	1.16	3.02	0.328

Table 5. Diffusion of Vitamin B₁₂ through PVA Semicrystalline Membranes

Membrane Identification Code Number	Solute Permeability Coefficient $P_{im} \times 10^6$ (cm / sec)	Solute Partition Coefficient S	Solute Diffusion Coefficient $D_c \times 10^7$ (cm ² / sec)	Normalized Diffusion Coefficient D_c / D_{20}
A.2	3.73	0.489	3.17	0.0836
B.3	6.89	0.571	5.17	0.136
B.5	5.66	0.512	4.14	0.109
C.1	4.69	0.601	4.31	0.114
D.3	7.45	0.818	4.66	0.123

Q_m 은 팽윤비(swelling ratio)라고도 부르며 v_3^* 는 막의 결정영역을 제외한 상태의 평형부피분율이므로 무정형영역만의 평형부피분율이며, v_3 는 결정영역을 포함하여 계산한 무정형영역의 평형부피분율, v_1 은 용매의 평형부피분율이다. 식(23)을 식(22)에 대입하면

$$\frac{D_c}{D_{2,1}} = \frac{(1-v_c)}{\tau} f\left(\frac{\bar{M}_c - \bar{M}_c^*}{\bar{M}_n - \bar{M}_c^*}\right) \exp\left(\frac{-\pi r_s^2 l_s v_3}{V_1 v_1}\right) \quad (24)$$

으로 되는데 이 결과식에 의하면 준결정성 팽윤

가교막을 통한 용질확산계수의 normal값이 평형 부피분율에 의존하는 함수이고 평균분자량에 관한 함수 $f(\bar{M}_c^*)$ 는 무정형영역에만 관계되는 함수이므로 결정화도에 의해 영향을 받지 않는다. 식 (24)의 양쪽에 대수를 취하면 다음과 같은 비례식을 얻을 수 있는데,

$$\ln\left(\frac{D_c}{D_{2,1}}\right) \sim \ln(1-v_c) + \left(\frac{-\pi r_s^2 l_s v_3}{V_1 v_1}\right) \quad (25)$$

이 관계를 두 용질에 대하여 각각 Fig.5와 Fig.6에 나타내었다. 두 그림에서 결정상의 평형부피분

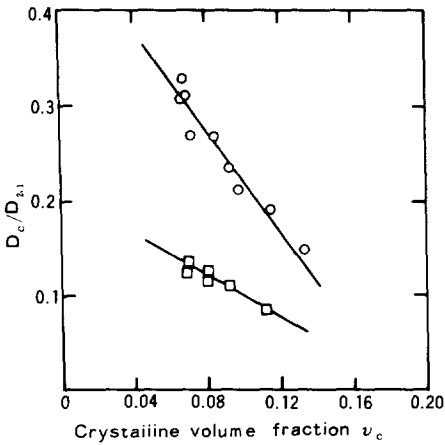


Fig. 4. The normalized solute diffusion coefficient versus the equilibrium volume fraction of the crystalline polymer in the semicrystalline membrane. Data for theophylline($\circ$) and vitamin B_{12} ($\square$) in swollen PVA membranes at 37°C .

율이 0.066에서 0.134로 변함에 따라 normal 용질 확산계수는 theophylline에 대하여는 0.328에서 0.148의 범위에서 비례적으로 감소하였으며 vitamin B_{12} 인 경우에는 0.136에서 0.0836의 범위에서 비례적으로 감소하는 값을 얻었다. 따라서 위의 두 용질에 관해 그 normal 확산계수가 결정화도 증가에 비례하여 감소하며 팽윤막에서 결정영역의 부피분율의 증가는 두 용질의 normal 확산계수를 감소시킨다. 이 비례관계의 의미는 준결정성 막을 통한 용질 확산에서는 normal 확산계수가 평형 부피분율에 대해서 뿐만 아니라 결정화도와도 관계를 지어 주어야만 타당함을 보여주는 것이다. 또한 Peppas-Reinhart 모델은 평형상태로 팽윤된 막에서는 무정형 영역내의 필길이의 normal 값을 1로 놓았으나 실제로 준결정성 막에서는 확산 필길이가 순수 용매속에서와 같다고 볼 수 없음을 의미한다.

지금까지의 고찰을 통하여 새로 유도해낸 모델은 무정형가교막으로만 되어 있는 계에 적용되는 확산식을 준결정성 막으로 확대하여 수식화할 수 있음을 보여 주었으며 용질의 보다 폭넓은 선택

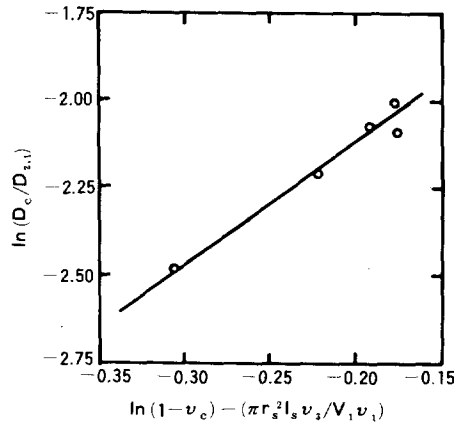


Fig. 5. The logarithm of the normalized vitamin B_{12} diffusion coefficient through PVA membranes at 37°C versus the right hand side of equation (25).

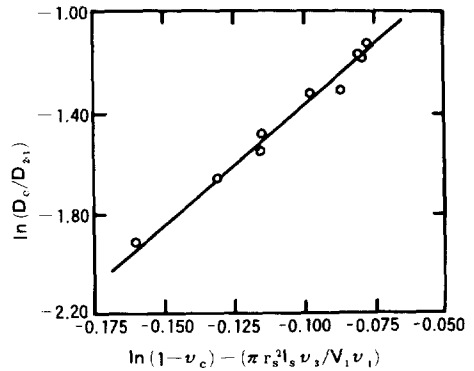


Fig. 6. The logarithm of the normalized theophylline diffusion coefficient through PVA membranes at 37°C versus the right hand side of equation (25).

과 폭넓은 결정화도의 선택등으로 연구의 범위를 넓혀갈 수 있을 것으로 생각된다. 또한 결정분포를 다각적으로 줄 수 있는 방법을 강구함으로써 새로운 모델의 임계특성을 밝힐 수 있을 것이다.

결 론

본 보고에서는 팽윤된 준결정성 가교막을 통한

용질확산계수에 결정화도가 미치는 영향을 설명할 수 있는 새로운 모델을 개발하였다. 준결정성 팽윤막내에 균일하게 무정형영역이 분포한다는 가정을 세워 결정평형부피분을 변화에 따른 직선 관계를 유도하여 무정형 가교막에 적용되는 확산계수와 연관지워 $D_c = (1 - \nu_c) D_{2,13} / \tau$ 의 관계식을 얻었으며 나아가서 Peppas-Reinhart식을 보정하여 팽윤된 준결정성 막을 통한 용질의 확산에도 적용할 수 있는 다음 결과식을 얻었다.

$$\frac{D_c}{D_{2,1}} = \left[\frac{1 - \nu_c}{\tau} \right] f \left\{ \frac{\overline{M}_c - \overline{M}_c^*}{\overline{M}_n - \overline{M}_c^*} \right\} \exp \left\{ \frac{-\pi r_s^2 l_s \nu_3}{V_1 \nu_1} \right\}$$

이식은 결정화도를 20.1~40.5% 범위로 부여된 PVA 팽윤막에 대한 theophylline과 vitamin B₁₂의 투과실험에서 잘 적용되었다.

참 고 문 헌

1. H. Yasuda, A. Peterlin, C. K. Colton, K. A. Smith, and E. W. Merrill, *Macromol. Chem.*, **126**, 177(1969).
2. H. Yasuda and C. E. Lamaze, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B5**, 111(1971).
3. R. J. Pace and A. Datyner, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **18**, 1169(1980).
4. Y. Kojima, K. Furuhashi, and K. Miyasaka, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 2401 (1983).
5. Y. Kojima, K. Furuhashi, and K. Miyasaka, *ibid.*, **29**, 533 (1984).
6. N. A. Peppas and D. L. Meadows, *J. Membrane Sci.*, **16**, 361(1983).
7. N. A. Peppas and C. T. Reinhart, *J. Membrane Sci.*, **15**, 275(1983). *Polymer News*, **7**, 84(1980).
8. C. T. Reinhart and N. A. Peppas, *J. Membrane Sci.*, **18**, 227(1984).
9. N. A. Peppas and H. J. Moynihan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2589(1985). *Polymer Eng. Sci.*, **26**, 1180(1986).
10. L. Mandelkern, *J. Polym. Sci. : Symp.*, **50**, 457(1975).
11. A. Peterlin, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B11**, 57 (1975).
12. S. Chandrasekhar, *Rev. Mod. Phys.*, **15**, 1(1945).
13. H. Eyring, *J. Chem. Phys.*, **3**, 107(1935).
14. M. H. Cohen, *J. Chem. Phys.*, **31**, 1164(1959).
15. R. J. Pace and A. Datyner, *J. Polym. Sci. : Polym. Phys. Ed.*, **17**, 437(1979).
16. H. Yasuda, C. E. Lamaze, and A. Peterlin, *J. Polym. Sci. : Part A-2*, **9**, 1117(1971).
17. C. K. Colton, C. N. Satterfield, and C. J. Lai, *AIChE J.*, **21**, 289(1975).
18. Pierre-Gilles de Gennes, "Scaling Concepts in Polymer Physics", Cornell University Press, Ithaca, NY(1979).
19. C. Feng and W. E. Stewart, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **12**, 143(1973).
20. L. F. Brown, H. W. Haynes, and W. H. Manogue, *J. Catal.*, **14**, 220(1969).
21. M. F. L. Johnson and W. E. Stewart, *ibid.*, **4**, 248(1965).
22. T. K. Wu, "Elvanol 71-30 : Properties and Uses", E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Delaware(1976).
23. T. K. Wu and D. W. Ovenall, *Macromolecules*, **7**, 776(1974).
24. C. K. Colton, K. A. Smith, E. W. Merrill, and P. C. Farrell, *J. Biomed. Mater. Res.*, **5**, 459(1971).
25. R. W. Kormeyer, Master thesis, Department of Chemical Engineering, Purdue University, IN(1980).
26. S. R. Lustig and N. A. Peppas, *Proceed. Intern. Symp. Contr. Rel. Bioact. Mater.*, **11**, 104(1984).
27. C. K. Colton, Ph. D. Thesis, M. I. T., Department

- of Chemical Engineering, Cambridge, MA (1969).
28. R. W. Kormsmeier and N. A. Peppas, *J. Membrane Sci.*, **9**, 211(1981).
29. M. Windolz(ed)., "The Merck Index", Merck and Company, Inc., Rohway, NJ(1976).
30. H. J. Moynihan, Master Thesis, Purdue University, IN(1983).
31. R. C. Reid and J. M. Prausitz, and T. K. Sherwood, "The Properties of Gases and Liquids", McGraw-Hill, NY(1977).
32. N. A. Peppas and E. W. Merrill, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 1457(1976).
33. I. Sakurada, Y. Nukushina and Y. Sone, *Kobunshi Kagaku*, **12**, 510(1955).
34. N. A. Peppas and E. W. Merrill, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, **14**, 441(1976).
35. N. A. Peppas, and E. W. Merrill, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, **14**, 459(1976).
36. T. Mochizuki, *Nippon Kagaku Zasshi*, **80**, 834 (1959). *ibid.*, **80**, 1203(1959).
37. I. Sakurada, K. Fuchino, and N. Okada, *Bull. Inst. Chem. Research, Kyoto Univ.*, **23**, 78(1950).
38. M. Kakudo and N. Kasai, "X-ray Diffraction by Polymers", Elsevier, Kodansha Ltd., Tokyo (1972).
39. E. F. Leonald and L. W. Bluenle, *Trans, Amer. Soc. Artif. Int. Organs*, **6**, 33(1960).
40. N. A. Peppas, "A Course on Structure and Properties of Polymeric Materials", Seminar at Department of Chemical Engineering, Purdue Univ., IN, 1984.