

Poly(2-hydroxyethylmethacrylate)를 포함한 공중합체 수화겔막에 대한 아미드의 투과특성

박 유 미 · 김 은 식* · 성 용 길**

동아대학교 화학과 · *부산대학교 화학과 · **동국대학교 화학과

(1991년 2월 25일 접수)

Transport Characteristics of Amide Solutes through Copolymer Hydrogel Membranes Containing Poly(2-hydroxyethylmethacrylate)

Yoo-Mee Park, Un-Shik Kim*, and Yong Kiel Sung**

Department of Chemistry, College of Natural Science, Dong-A University, Pusan 604-714, Korea

**Department of Chemistry, College of Natural Science, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea*

***Department of Chemistry, College of Science, Dongguk University, Seoul 100-715, Korea*

(Received February 25, 1991)

요 약 : 용매 존재 하에서 2-hydroxyethylmethacrylate와 acrylamide, *N,N*-dimethylacrylamide 및 methylmethacrylate의 함량을 바꾸어가며 세 종류의 공중합체 수화겔막들을 제조하였다. 이들 막에 대한 아미드류의 투과 및 분배계수를 측정하였으며, 이 측정값들을 이용하여 아미드의 투과메커니즘을 논의하였다. 수화겔막에서 용질의 분배는 주로 막과 용질 사이의 소수성 상호작용에 의해 조절되었다. 용질의 확산은 bulk 및 bound water 양쪽 모두에서 일어나며, bulk water 보다는 bound water에서 더 빨리 일어남을 알 수 있었다. 그리고 bound water 내에서 용질 확산 정도는 막 내의 물과 용질 사이의 친수성 결합에 의해 조절되었다. Urea는 고분자쇄와 상호작용하지 않으며, urea의 분배계수는 막의 종류에 무관하며, 막의 물함량에만 의존하였다. 그리고 urea의 특이한 투과성은 bound water와 urea 사이의 높은 수소결합력에 기인함을 알 수 있었다.

Abstract : Three kinds of hydrogel membranes were prepared by the copolymerization of 2-hydroxyethylmethacrylate(HEMA) with acrylamide, *N,N*-dimethylacrylamide and methylmethacrylate in the presence of solvent and crosslinker, respectively. The equilibrium water content, relative permeability and partition coefficient of the membranes for amide solutes were measured. It has been found that in the hydrogel membrane, the partition of solute was controlled by the hydrophobic interaction of solute-membrane, and the diffusion of solute occurs in both bound water and bulk water. The transport of solute more rapidly occurs in bound water than bulk water. And in the bound water, the diffusions of solutes were controlled by the hydrophilic bonding of solute-bound water. Also we knew that urea is not interacted with the polymer network, its partition coefficient depends on the water content of membrane, and the highly transport of urea depends on hydrogen bonding ability between urea and bound water.

서 론

수화젤막 속에서 용질의 수송현상은 혈액투석막, 약효과 조정막 그리고 콘택트렌즈 등에서의 현실적인 응용으로 해서 많이 연구되고 있다. Poly(2-hydroxyethylmethacrylate) [p(HEMA)]는 널리 연구되고 있는 합성 수화젤막 중의 하나이며, p(HEMA) 수화젤막에서 용질 투과는 많은 연구자들에 의해 논의되어왔다.^{1,2}

Ratner와 Miller³는 p(HEMA) 수화젤막에서 urea, NaCl, glycine 그리고 glucose의 투과를 연구한 후 urea의 특이한 투과성은 수화젤과 용질 사이의 특별한 친화력에 기인하며, urea와 NaCl의 확산은 순수한 용액과 비슷한 환경으로 되어 있는 젤 내부의 물영역을 통해서 일어난다고 하였다. Lee 등⁴은 p(HEMA) 막에서 아미드류의 투과를 가교제 함량 변화에 대해 조사하였으며 가교제 함량이 높은 막은 미세공막으로 그리고 가교제함량이 낮은 막은 분배막으로 작용함을 지적하였으며 분배막에서 urea의 특이한 투과성은 막과 용질 사이의 수소결합에 기인한다고 하였다. Wiesnieski 등⁵은 p(HEMA) 막에서 소수성 용질의 투과는 높은 물함량에서는 미세공 메카니즘에 의존하고 낮은 물함량에서는 분배 메카니즘에 의존하나, NaCl, sugar 및 urea와 같은 친수성 용질의 투과는 수화젤 중의 bulk water 영역을 통하여 일어난다고 하였다. Higuchi 등⁶은 poly(vinyl alcohol-co-itaconic acid)막 속에서 saccharose, NaCl 및 urea의 투과를 조사하였으며, saccharose의 투과는 bulk 영역을 통해서 일어나나, urea와 NaCl의 투과는 bulk 및 bound water 두 영역 모두에서 일어난다고 보고하였다.

본 논문에서는 막과 투과 용질 사이의 상호작용, 용질의 확산에 미치는 수화젤막 내의 물의 역할 및 urea의 투과 특성에 대해서 연구하였다. 이러한 목적을 위하여 본 실험에서는 용질의 분배 및 투과계수가 수화젤막의 화학적 성분에 따라 어떻게 변하는지를 조사하였다. 수화젤막으로는 친수/소수성 공중합 HEMA 수화젤막이 이용되었으며 선택된 친수성

단량체로는 AAm(acrylamide), DMAAm(dimethylacrylamide)이며, 소수성 단량체로는 MMA(methylmethacrylamide)이다.

실 험

시 약

2-Hydroxyethylmethacrylate(HEMA), *N,N*-dimethylacrylamide(DMAAm), ethyleneglycoldimethacrylate(EGDMA)(이상Fluka제) 및 methyl methacrylate(MMA)(Wako제)는 5% NaOH에서 수세 그리고 CaCl₂에서 건조과정을 거친 후 사용하였다. 그리고 urea(U), acetamide(A), *N,N*-dimethylurea(DMU), tetramethylurea(TMU), thiourea(TU) 등의 모든 시약들은 특급으로 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

막의 제조

셀로판 테이프에 의해서 일정한 간격으로 유지되어 있는, 두 개의 유리판으로 만들어진 틀(mold) 속에서 Table 1과 같은 조성의 반응 혼합물은 부은 다음 상온에서 48 시간 중합시켜 수화젤막을 제조하였다. 증류수 속에서 젤을 완전히 팽윤시킨 후 유리판을 제거하여 막을 얻었으며, 얻어진 막은 평형에 도달할 때 까지 최소한 2주 동안 증류수를 갈아 가면서 정치한 후 사용하였다.

막의 두께는 두께 측정장치(일본, Saginamiya BGH-3)를 이용하여 측정하였으며, 막의 평균 두께는 0.04cm 였다.

투 과

용질 투과에는 동일한 부피의 두 개의 격실로 되어있는 유리투과장치가 이용되었다. (투과 면적=14 cm², 부피=190cm³) 먼저 격실과 격실 사이에 막을 장치하고난 다음 한 격실에는 증류수를 그리고 다른 격실에는 유기용질의 수용액을 넣었다. 그리고 일정 시간 마다 투과한 용질의 양을 differential refractometer(시차굴절계) (일본, Atago DD-5)로 측정한다 다음 검정곡선을 이용하여 용질들의 막 투과 속도를 구하였다. 이 때 투과에 미치는 경계층 효과를 제거

Table 1. The Composition of Polymer Mixture for Membranes

Membranes Composition	A5	A10	A15	A20	D5	D10	D15	D20	M5	M10	M15	M20
HEMA(mole, $\times 10^2$)	7.55	7.16	6.76	6.36	7.55	7.16	6.76	6.36	7.55	7.16	6.76	6.36
AAm(mole, $\times 10^2$)	0.40	0.80	1.19	1.59	—	—	—	—	—	—	—	—
DMAAm(mole, $\times 10^2$)	—	—	—	—	0.49	0.97	1.46	1.94	—	—	—	—
MMA(mole, $\times 10^2$)	—	—	—	—	—	—	—	—	0.47	0.97	1.46	1.94
H ₂ O(ml)	4	4	4	4	4	4	4	4	—	—	—	—
H ₂ O(3) + EOH(2)	—	—	—	—	—	—	—	—	4	4	4	4
EGDMA(ml)	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
E.G.(ml)	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
6%(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ (ml)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
12% Na ₂ S ₂ O ₅ (ml)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

하기 위하여 자석 컵계를 사용하여 두 격실의 용액을 교반하였다. 용질의 투과계수, p 는 아래식을 이용하여 구하였다.⁷

$$\ln((2C_t/C_0) - 1) = -PA/L(1/V_1 + 1/V_2)t \quad (1)$$

여기서 C_t , C_0 , A , L 및 V 는 각각 시간 t 에서 농도, 시간 0에서 농도, 양쪽 용액에 노출되어있는 막의 표면적, 막의 두께 그리고 격실의 부피이다. 투과계수, p 는 $\ln((2C_t/C_0) - 1)$ 과 t 사이의 기울기로 부터 구할 수 있다. 투과 용질의 초기농도는 25ml/l이다.

분배계수, 분배계수(K_0)는 평형상태에서 용액상에 녹아있는 용질의 농도와 막 내부에 녹아 들어간 용질의 농도비이다. 그러므로 K_0 는 아래와 같이 정의된다.⁸

$$K_0 = \frac{(C_0 - C_t)V_s/V_m}{C_t} \quad (2)$$

여기서 C_0 는 외부용액의 최초 농도를, C_t 는 흡착이 이루어진 후의 외부용액 농도를 의미하여, V_s 와 V_m 는 각각 용액의 부피 그리고 막의 부피이다. 분배계수는 아래와 같은 방법으로 측정하였다. 먼저 용액(C_0) 7.5ml를 취하여 25ml 삼각 플라스크에 넣은 다음 표면에 묻어있는 물이 거름종이로 잘 제거된 막(0.72cm^3)을 용기 내에 담구었다. 이 때 용액의 농

도는 25ml/l이며 용기는 시료 용액의 증발을 방지하기 위해 용기를 파라필름으로 여러 겹 둘러싸 완전히 밀폐하였다. 막과 외부 용액 사이에 완전한 평형을 얻기 위해서 밀폐된 용기를 20°C에서 3일간 방치하였으며, 평형이 이루어진 외부용액의 농도(C_t)는 시차 굴절계로 측정하였다.

평균물함량

수화겔막들의 평균물함량, $Wt(\%)$ 는 다음과 같이 결정하였다. 먼저 물에 팽윤된 막(P_{sw})의 무게를 측정하였다. 그리고 무게가 측정된 막을 130°C의 건조기에 넣고 하룻밤 건조시킨다음 건조된 막의 무게(P_d)를 측정하였다. $Wt(\%)$ 는 위와 같이 해서 구해진 값들을 아래식에 넣고 계산하여 구하였다. 이 때 오차 범위는 1% 이내 였다.

$$Wt(\%) = \frac{P_{sw} - P_d}{P_{sw}} \times 100$$

결과 및 토의

식 1로 부터 계산된 아미드류의 투과계수와 막의 물함량 사이의 관계를 Fig. 1에 도시하였다. Fig. 1에 의하면 동일 막에 대한 용질의 투과계수는 분자들에 따라 차이를 볼 수 있다. 첫째 분자 크기가 가장 큰 *N,N*-dimethyl urea는 다른 용질들에 비해 투과속도가 가장 낮으며 그리고 막의 물함량 증가에 따른

투과속도의 증가폭에서 또한 다른 용질들에 비해 더욱 떨어짐을 볼 수 있다. 이는 이미 알려진 바와 같이 수화젤막 내에서 용질의 이동은 물로 채워진 미세공 영역을 통해서 일어나며,^{9,10} 막의 물함량이 증가할수록 수화젤막이 더욱 미세공막으로 작용하기 때문이다.⁴ 둘째 urea에 비해 분자 크기가 더 큰 thiourea의 투과 속도가 urea의 투과속도 보다 더 빠르다 (Table 2). 이는 용질투과에는 미세공 효과 외에 또

다른 요인이 용질투과에 작용함을 알 수 있게 한다. Thiourea는 고분자막과 특별한 상호작용(dispersive interaction)을 가진다는 Wiesnieski등¹⁰의 실험에 따르면 thiourea의 빠른 투과는 고분자쇄와 용질 사이의 상호작용 때문이며 수화젤막 내에서 용질의 투과에는 미세공의 크기 외에도 막-용질 사이의 상호작용이 함께 관여함을 알 수 있다. 막의 물함량이 감소에 따른 *N,N*-dimethylurea의 투과속도 감소폭이 다른 용질들에 비해 비교적 낮음을 볼 수 있다. 이는 막의 물함량이 낮아질수록 투과 용질들과 고분자쇄 사이에 상호작용이 증가하며 수화젤막이 점차 분배막으로 작용하기 때문이다.^{4,10} 실험에 이용된 3개의 합성 고분자막의 화학 구조는 다음과 같다.

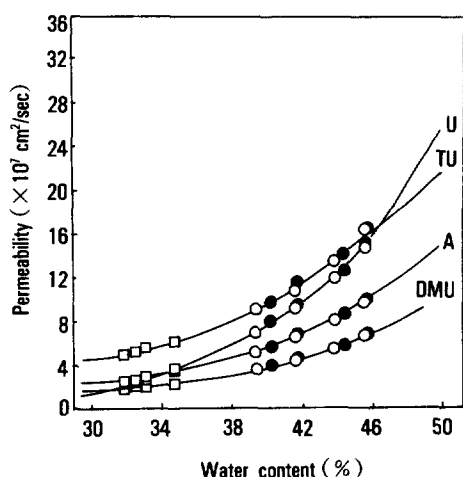
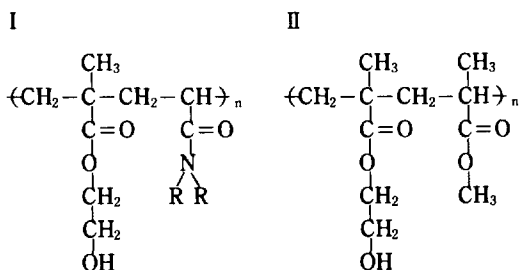


Fig. 1. The permeability of amide series on water contents of membranes; A membrane(○), D membrane(●), M membrane(□).



I, R = -H; p(HEMA-co-AAm) : A

II, p(HEMA-co-MMA) : M

= -CH₃; p(HEMA-co-DMAAm) : D

Table 2. The Water Content of Various Membranes and D_2/D_1 for Amide Solutes

Membranes	Water Content(%)	τ^{*1}	H'^{*2}	v_1^{*3}	K_2^{*3}	D_2/D_1			
						Urea	Acetamide	Thiourea	<i>N,N</i> -dimethylurea
A5	39.42	21.00	0.46	0.23	0.77	3.18	3.12	2.10	1.60
A10	41.73	9.50	0.49	0.27	0.73	3.47	3.12	1.95	1.50
A15	43.90	8.10	0.52	0.31	0.69	3.47	3.35	1.88	1.50
A20	45.68	6.95	0.55	0.35	0.65	3.40	3.19	1.88	1.35
M5	34.82	16.00	0.40	0.14	0.86	2.53	2.80	2.10	1.58
M10	33.18	8.17	0.38	0.12	0.88	2.39	2.80	2.10	1.47
M15	32.64	19.41	0.37	0.12	0.88	2.17	2.88	2.18	1.52
M20	31.88	20.75	0.36	0.11	0.89	2.32	2.88	2.18	1.50

*¹ cal. by Mackie and Meares eqn.¹⁷

*² $H' = H \times d$, d : the density of hydrogel

*³ v_1 = the K_D of saccharose, because of $K_D = v_1 K$

셋째 urea의 투과는 다른 용질들에 비해 아주 특이하다. 1) 막의 물함량 감소에 따른 투과의 감소폭이 다른 용질들에 비해 아주 크며, 2) 비교적 물함량이 높은 막에서 urea의 투과는 thiourea 혹은 acetamide의 투과에 비해 빠르며, 막의 물함량이 증가할수록 투과의 차이가 더 심해짐을 볼 수 있다. Ratner와 Miller³는 p(HEMA) 수화겔막에서 urea, NaCl, glycine 그리고 glucose의 투과를 연구하였다. 이들은 urea의 투과가 다른 용질들에 비해 훨씬 더 바름을 관찰하였으며, urea의 높은 투과성은 수화겔막 내의 고분자쇄와 urea 사이의 특별한 친화력에 기인한다고 설명하였다. Koo등¹¹은 p(HEMA) 수화겔막에서 그리고 HEMA에 친수성 단량체인 vinylpyrrolidone(VP)이 공중합된 p(HEMA-co-VP) 수화겔막에서 유기염류의 투과를 연구하였으며, 비교적 높은 물함량에서 urea의 투과는 다른 아미드류에 비해 훨씬 빠름을 확인하였다. 이들은 이러한 현상을 막-용질 사이에 작용하는 수소결합으로 해석하였으며, 다른 용질들과는 달리 두개의 아미드기로 이루어진 urea의 더 큰 수소 결합력에 기인하는 것으로 보고하였다. 이상의 실험들에 의하면 앞에서 보인 urea의 특이한 투과성은 urea와 수화겔막 사이의 상호작용 즉 수소결합과 같은 요인으로 설명이 가능할 것으로 생각할 수 있다.

Fig. 1에서 urea의 투과에 이용된 막들은 동일 종류의 막들이 아니며 특히 비교적 물함량이 높은 수화겔막(38% 이상)들에는 수소결합성을 달리하는 두 종류의 수화겔막(A, D막)이 이용되었다. 앞의 실험 결과에 따른다면 용질들의 투과는 특히 urea의 투과는 막의 종류에 따라 다르며 D막 보다는 A막에서 더욱 빠를 것으로 예상된다. 그러나 urea의 투과는 수화겔막의 종류에 무관하게 단일선으로 나타난다. 이상의 실험적 사실로 보아 수화겔막 내에서 urea의 특이한 투과성에 관하여는 그리고 고분자쇄와 투과 용질 사이의 상호 작용에 관하여는 더욱 많은 연구가 필요함을 알 수 있다.

먼저 물로서 팽윤되어 있는 막 내의 고분자쇄와 투과용질 사이의 상호작용을 조사하기 위하여 측정

된 아미드류의 분배계수와 막의 물함량 사이의 관계를 Fig. 2에 나타내었다. 첫째 막의 물함량이 38% 이상인 막(A, D)에서 용질들의 분배계수는 수화겔막과 그리고 용질의 종류에 무관하게 막의 물함량에만 의존함을 볼 수 있다. 이를 Fig. 3에서 막의 물함량이 comonomer의 종류에 무관하다는 실험에 비추어 볼때 수화겔막 내에서 고분자쇄와 용질 사이의 상호 작용에는 수소결합과 같은 친수성 결합이 거의 관여하지 않음을 알 수 있다. 둘째 막의 물함량이 38% 이하인 소수성막(M)에서 용질의 분배계수는 막의 물함량이 감소함에도 불구하고 차츰 증가하며 증가하는 정도도 용질의 종류에 따라 다르다. 한편 A막에서 아미드류의 분배계수를 탄소수에 대하여 도시한 다음 Fig. 4에 나타내었으며, 용질의 분배계수는 탄소수가 증가할수록 용질의 극성이 낮아질수록 더 높아짐을 알 수 있다. 그러므로 수화겔막 내에서 고분자쇄와 용질 사이의 상호작용에는 수소결합과 같은 친수성 결합 보다는 소수성 상호작용이 크게 관여함을 알 수 있다. 즉 분배막에서 용질과 고분자 사이에는 친수성 보다는 소수성 상호작용이 주로 일어남을 알 수 있다.

한편 urea의 분배계수는 다른 용질들과는 달리 물함량의 전 범위에 걸쳐 일정하게 연속적으로 감소하

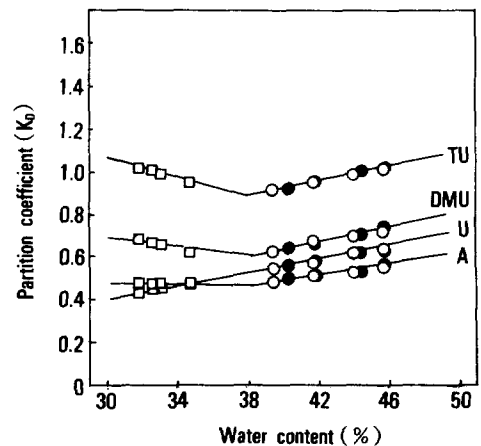


Fig. 2. The partition coefficient of amide series on water contents of membranes : A membrane(○), D membrane(●), M membrane(□).

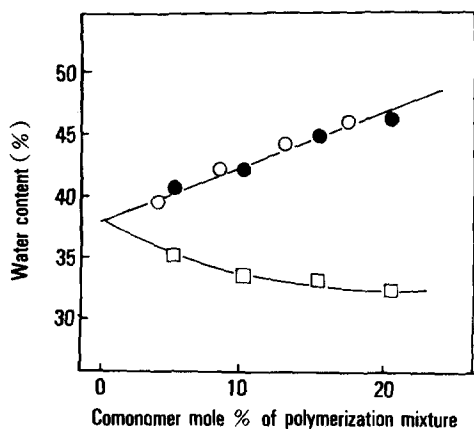


Fig. 3. Dependence of water contents on comonomer mole % of polymerization mixture : A membrane (○), D membrane (●), M membrane (□).

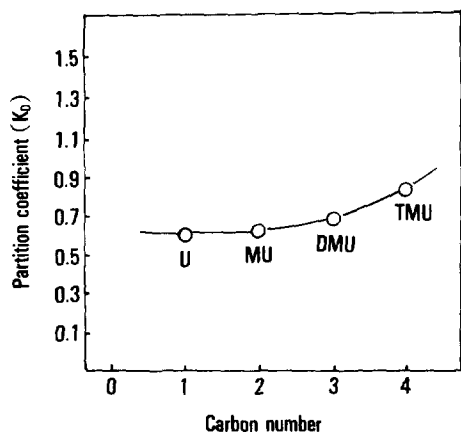


Fig. 4. Dependence of the partition coefficient on the number of carbon.

므로 urea의 분배는 소수성막(M)에 의해서도 아무런 영향을 받지 않음을 알 수 있다. 그러므로 수화겔막 내에서 urea는 고분자쇄와 상호작용하지 않으며 urea의 분배는 막의 종류에 무관하게 막의 물함량에만 의존함을 알 수 있다.

아래 식을 이용하여 용질의 막 내 이동성을 의미하는 확산계수(D)를 구하였으며 계산된 아미드류의 확산계수와 막의 물함량 사이의 관계를 Fig. 5에 나타내었다.

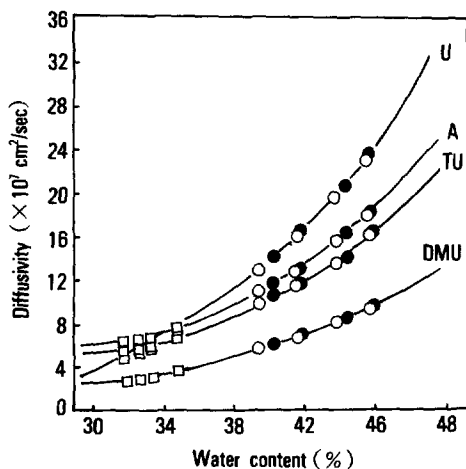


Fig. 5. The diffusivity of amide series on water contents of membranes : A membrane (○), D membrane (●), M membrane (□).

$$P = K_D \cdot D \quad (3)$$

여기서 K_D 와 P 는 앞에서 주어진 정의와 같다.

Fig. 5에 의하면 각 용질들의 확산속도는 막의 물함량이 증가함에 따라 점차 증가하며, 비교적 물함량이 높은 막에서 용질들의 확산속도 순서는 아래와 같다.

Urea > Acetamide > Thiourea > N,N-Dimethylurea

확산속도의 순서는 용질들의 크기에 반비례하며 크기가 작을수록 더 빠름을 알 수 있다. 이는 이미 알려진바와 같이 물함량이 높은 수화겔막이 미세공막으로 작용하기 때문이며 수화겔막 내에서 유기 용질들의 확산에는 용질 분자들의 크기가 가장 지배적임을 알 수 있다.^{12, 13}

한편 urea의 확산속도는 다른 용질들의 확산속도에 비해 막의 물함량이 낮아질수록 점차 느려지며, 막의 물함량이 높아질수록 urea의 확산속도는 분자량이 유사한 acetamide나 thiourea의 확산속도에 비해 상대적으로 아주 빨라짐을 볼 수 있다.

Higuchi등의 평행투과 모델에 따르면^{14, 15}

$$P = H'(D_1 K_1 v_1 + D_2 K_2 v_2) / \tau \quad (4)$$

여기서 H' 는 수화겔막에서 물의 부피분율을 D_1 , D_2 그리고 K_1 , K_2 는 bulk 및 bound water에서 용질의 확산 및 분배계수를 의미한다. v_1 과 v_2 는 bulk 그리고 bound water의 부피분율($v_1=1-v_2$)를, τ 는 비틀림 인자(tortuosity factor)이다. K_1 는 순수한 물 속에서 용질의 분배계수와 같으므로 1로 보아도 좋을 것이며 위의 식은 아래와 같이 표현된다.^{5,6}

$$D_2/D_1 = (P\tau/H'D_1 - v_1)/K_2(1 - v_1) \quad (5)$$

Table 2에 D_2/D_1 그리고 P , τ , H' , v_1 및 K_2 을 실험하였으며, 막의 물함량과 용질들의 D_2/D_1 사이의 관계를 Fig. 6에 도시하였다.

Fig. 6에서 첫째, 용질들의 D_2/D_1 값이 막의 물함량 전범위에 걸쳐서 1 보다 큼으로 보아 용질들의 확산은 bulk 보다는 bound water에서 더 빨리 일어나며, 수화겔막 내에서 용질 확산에는 bulk water보다는 bound water에서의 용질 이동이 더 중요하게 작용함을 알 수 있다. 이는 urea의 투과는 bulk 및 bound water 두 영역 모두에서 일어난다는 Higuchi등⁶의 실험 결과와 잘 일치한다. Toprak등¹⁶은 적외선 분광기를 이용하여 cellulose acetate막 내의 물의 상태를 연구하였으며 막과 물분자 사이에 형성

되는 수소결합은 정상적인 물분자 사이의 수소결합보다 약함을 밝히고 있다. 그리고 Higuchi등⁶은 이와 같은 막-용질 사이의 약한 수소결합으로 해서 bound water 속의 물분자들은 높은 분자운동성을 지니며 bulk water 내의 물분자 보다 더 빨리 확산한다고 하였다. 즉 bulk water에서 보다는 bound water 내에서 용질들의 더 빠른 확산은 bound water의 높은 이동성에 기인함을 알 수 있다. 둘째로, 막의 물함량이 비교적 높은 수화겔막에서 urea의 확산은 다른 용질들에 비해 bound water에 더 많이 의존함을 볼 수 있다. 비교적 막의 물함량이 높은 경우 분자들의 D_2/D_1 값의 순서는 다음과 같으며

Urea > Acetamide > Thiourea > N, N-Dimethylurea

분배계수가 클수록 더 낮은 값을 보인다. 막과 용질 사이에는 소수성 상호작용이 주로 일어난다는 이미 논의된 분배실험과 비교해 보면, bound water에서 용질의 확산에는 친수성이 큰 분자일수록 더 높은 분자 이동성을 지님을 알 수 있다. 그러므로 bound water 내에서 용질 확산은 bound water와 용질 사이의 친수성 결합 정도에 의존하며, urea의 높은 확산성은 다른 용질들과는 달리 두 개의 아미드기를 지닌 urea의 더 큰 수소결합력에 기인함을 알 수 있다. 한편 분배계수 실험에 따르면 urea는 막 내의 친수/소수성 pendant기와 상호작용하지 않기 때문에 urea의 높은 투과성 또한 bound water와 urea 사이의 수소결합에 의존함을 알 수 있다.

참 고 문 헌

1. T. A. Jadwin, A. S. Hoffman and W. R. Vieth, *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 1339 (1970).
2. B. D. Ratner and I. F. Miller, *J. Polym. Sci.*, **A-1**, **10**, 2425 (1972).
3. E. D. Ratner and I. F. Miller, *J. Biomed. Mater. Res.*, **7**, 353 (1973).
4. K. H. Lee, J. G. Jee, M. S. Jhon and T. K. Lee, *J.*

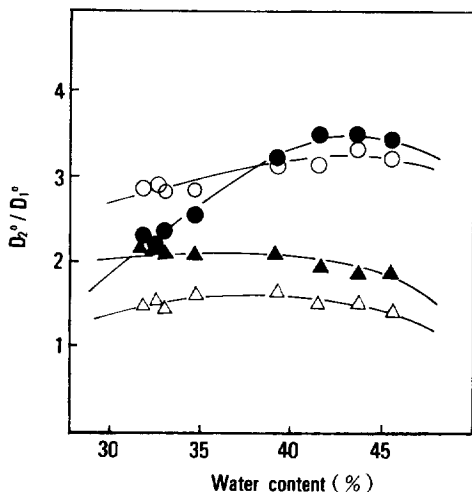


Fig. 6. Values of D_2/D_1 of amide series on water contents of membranes : urea(●), acetamide(○), thiourea(▲), *n,n*-dimethylurea(△).

- Bioeng.*, **2**, 269 (1987).
5. S. Wisniewski and S. W. Kim, "Water in Polymers" ed. by S. P. Rowland, ACS Symposium Series, pp. 347-359, 1980.
6. A. Higuchi and T. Ijima, *J. Appl. Poly. Sci.*, **32**, 3229 (1986).
7. D. J. Lyman, Annual Report, Contract NIH 70-20 17, National Institute of Health, 1971.
8. M. Y. Mah, M. S. Thesis, University of Utah, 1972.
9. L. C. Graig and W. Konigsberg, *J. Phys. Chem.*, **65**, 166 (1961).
10. S. Wisniewski and S. W. Kim, *J. Membr. Sci.*, **6**, 229 (1980).
11. H. S. Koo and M. S. Jhon, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **1**, 138 (1980).
12. J. D. Ferry, *J. Gen. Physiol.*, **20**, 95 (1936).
13. E. M. Rankin, *J. Gen. Physiol.*, **38**, 225 (1954).
14. A. Higuchi, M. Abe, J. Comiyama and T. Ijima, *J. Membr. Sci.*, **21**, 113 (1984).
15. A. Higuchi, M. Fishima and T. Ijima, *J. Membr. Sci.*, **25**, 171 (1985).
16. C. Toprak, J. N. Agar and M. Faik, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **75**, 803 (1979).
17. J. S. Mackie and P. Meares, *Proc. Roy. Soc. London*, **A 232**, 498 (1955).
18. L. G. Longsworth, *J. Phys. Chem.*, **67**, 689 (1963).