

〈研究論文(學術)〉

셀룰로오스 아세테이트와 폴리비닐 피리딘 액정중합체의 박막에 관한 연구

홍영근 · 조봉희*

수원대학교 공과대학 고분자공학과

*수원대학교 이과대학 생물학과

(1991. 5. 18 접수)

Membrane from Liquid Crystal Composite of Cellulose Acetate and Poly (4-vinyl pyridine)

Hong Young Keun and Cho Bong Heuy

Department of Polymer Sci. and Eng., Univ. of Suwon

**Department of Biology, Univ. of Suwon, Suwon 445-743, Korea*

(Received May 18, 1991)

Abstract—Cellulose acetate (CA) and poly-4-vinyl pyridine (PVP) in various weight proportions were mixed in a mixed solvent of trifluoroacetic acid: methylene chloride/6:4 (v:v).

CA was miscible with PVP in that solvent system. CA/PVP/solvent show liquid crystal in a certain range of concentration and the nature of that liquid crystal was cholesteric.

Films of the liquid crystal composite cast from the liquid crystal solutions of CA/PVP were tested in a viewpoint of biomembrane.

Results show that considering permselectivity CA/PVP membrane is better than that of CA and CA/PVP membrane is closer to cell membrane.

1. 서 론

1953년 해수연수용으로 막분리가 연구개발¹⁾된 이래 막처리 조작용 그 응용범위가 넓어져 가고 있으며, 매년 1,200억원의 수요가 창출되고 있고 그 수요는 2000년에 가서는 10배로 증가하리라고 한다.²⁾ 1960년에 Loeb와 Souriraian³⁾이 셀룰로오스 아세테이트를 재료로 하는 새로운 제막법을 개발한 이후 고효율, 고선택성을 갖는 여러 가지 고성능 막이 개발되고 있으나 아세테이트를 제외하고는 거의 상업적으로 중요한 가치를 갖고 있지 않다.⁴⁾

분리막으로서 요구되는 본질적 성능은 높은 투과성과 선택성이다. 그러나 일반적으로 고분자막에서의 투과도와 선택도는 서로 상반적이다. 이와 같은 상반적인 특성을 개량함으로써 투과도 및 선택도를

동시에 높일 수 있는 소재의 발견이 필요하다 하겠다. 이에 여러 가지 방법이 있을 수 있겠으나 아세테이트 액정복합체가 하나의 돌파구가 아닌가 생각된다. 복합체를 이용하면 구성 고분자들의 장점을 이용하여 우수한 분리막을 만들어 낼 수 있다.⁵⁾

액정복합체⁶⁾는 액정을 나타내는 rigid 한 고분자와 flexible한 고분자가 molecular level에서 서로 섞이며 액정을 이룬다. 이 액정복합체는 두 고분자의 성질을 합쳐 새로운 물질을 탄생시킨다. 더욱이 두 고분자의 blending은 두 가지 저분자로서 이루어지는 고분자, 즉 copolymer를 만드는 작업보다는 훨씬 간단하고 가능성이 높은 기술이다.

CA는 트리플로로아세트릭 아시드와 메틸렌 클로라이드 혼합용매 안에서 임계농도에 이르면 액정을

나타낸다.⁷⁾ 셀룰로오스 아세테이트 막은 우수한 투과성을 가지고 있고⁴⁾ poly(4-vinyl pyridine)은 역삼투막으로서 우수한 선택성을 나타내는 것으로 알려져 있다.⁸⁾ 그렇다면, 액정을 형성하는 셀룰로오스 아세테이트와 poly(4-vinyl pyridine)을 혼합하여 액정복합체를 만들어 막막으로 이용하면 우수한 투과성 및 선택성을 지닐 것으로 기대된다.

본 연구에서는 rigid한 셀룰로오스 아세테이트와 flexible한 poly(4-vinyl pyridine)을 용액상태에서 섞어 액정복합체를 만들어 이 복합체로부터 얻어진 막의 액체분리 효과를 조사하여 생체막으로서의 가능성을 알아보았다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약의 준비

셀룰로오스 아세테이트는 일본 데이진 회사 제품이며 총 초산함량은 54.7%이며 이에 상응하는 치환도는 2.4 이다. 이 아세테이트 플레이커는 진공오븐에서 80°C로 10시간 동안 건조시킨 후 데시케이트에 보관하여 사용하였다. poly-4-vinyl pyridine (PVP)은 실험실에서 합성하였다. 저분자로서의 4-vinyl pyridine(4 VP)은 Aldrich 제품을 사용하였다. 깨끗이 정제한 4 VP에 개시제로서 AIBN을 첨가하여 methanol과 함께 60°C에서 질소가스로 purging 하면서 10시간 동안 합성이 시행되었다.

생성된 고분자를 ethyl ether에 침전시켜 이를 말린 후 데시케이트에 보관하여 사용하였다. 합성된 PVP는 Fig. 1과 같은 IR spectrum을 구하여 원질⁹⁾

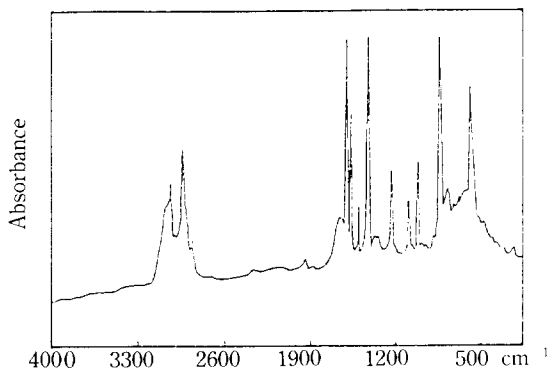


Fig. 1. IR spectrum of poly(4-vinyl pyridine) synthesized in this lab.

과 확인하였고, 고유점도의 값은 25°C, ethanol에서 2 단차였으며, 분자량은 아래의 식¹⁰⁾에 의해 54,000으로 계산되었다.

$$[\eta] = 25.0 \times 10^{-5} M_w^{0.65}$$

트리플로로아세트산 아시드(TFA)는 Aldrich 제품이며, 메틸렌 클로라이드(MC)는 Osaka 약리화학회사 제품이다. 이들 약품은 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

TFA와 MC 혼합액은 6 : 4의 부피비율로 섞은 후 4시간 동안 교반하여 사용하였다. 용액의 농도는 부피율(고분자 무게/용매 부피 × 100)로 표시하였다. 고분자 혼합용액의 조성은 CA/PVP(20/10) 등으로 나타내었다. 여기서 (20/10)이란 용매 100 ml에 20 g의 CA와 10g의 PVP가 섞여 있음을 나타내며 이를 하룻동안 녹인 후 맹렬히 섞어 3일 동안 방치한 후 조사하였다.

막막은 각각의 조성비율에 따른 혼합용액을 유리판 위에 casting하여 doctor's knife로 두께가 일정하게 제조한 후 증류수에 3일 동안 담가둠으로서 용매를 완전히 제거한 다음 진공오븐에서 80°C로 10시간 동안 건조시킨 후 데시케이트에 보관하여 사용하였다.

2.2 기기 및 측정

중합된 PVP의 구조확인과 복합체의 고체상태의 상용성은 Bomen FT-IR spectrometer 및 T_g 측정으로서 조사되었고 혼합물의 액정성 조사는 Zeiss 편광현미경으로 관찰하였으며, 고체상태의 열적성질 조사는 Perkin Elmer DSC를 이용하여 승온속도 5°C/min으로 측정하였다. 혼합물에서 만들어진 막의 표면조사는 Hitachi SEM을 사용하였다.

제조된 막의 생체막으로서의 기능을 알아보기 위한 측정에서 먼저 1회용 플라스틱 주사기의 끝을 매끄럽게 처리하였다. 다시, 150 ml 비이커에다 막을 부착시킨 주사기를 이용해서 수면의 높이를 조절할 수 있도록 장치하였다. 비이커에다 100 ml의 증류수를 넣고 주사기에는 측정하려고 하는 실험용액을 10 ml 넣었다. 이 때 증류수의 높이와 실험용액의 높이가 일치하도록 하였다. 매 15분마다 시료를 0.1 ml 꺼내서 sucrose test를 해서 막을 통한 sucrose의

움직임을 결정하였다. sucrose test는 0.1 ml 시료를 30% KOH를 넣은 후 100 ml에서 10분 중탕 후 실온에서 식힌다. 여기에 3 ml anthrone 용액을 더한 후 40°C에서 10분 중탕 후 식으면 optical density 620 nm에서 읽은 후 표준용액을 기준으로 확산속도를 계산하였다.

막을 통해서 확산된 Ca^{+2} 의 농도는 AA automatic optical spectrometer를 통해서 측정했다. Optical density는 422.7 nm, scale expansion은 1.0, slit width는 0.5 nm, lamp current는 3.0 mA, integration time은 0.3 sec로 조절했다.

3. 결과 및 고찰

CA는 25%(20°C) 이상에서 액정을 나타내었다. Fig. 2는 CA 25% 용액의 편광현미경 상에서의 액정상태를 보여주고 있다. Cholesteric phase를 나타내나 fingerprint가 보이는 곳도 있고 그렇지 않은 곳도 있었다. 40% 이상이 되면 CA 액정의 특유한 brilliant texture가 없어지고 globular texture가 나타났다. 25% 이하에서는 등방성임으로 색상이 나타나지 않았다.

CA와 PVP의 상용성을 조사해 보았다. CA와 PVP는 CA/PVP(27/3), (23/7), (20/10), (18/12), 그리고 (15/15)의 거의 모든 조성에서 모두 상용성을 나타내었다. 그러나 CA/PVP는 (27/3), (23/7), 그리고 (20/10)의 조성에서는 fingerprint 영역이 살아있으면서 이방성을 나타내나 (18/12), (15/15)

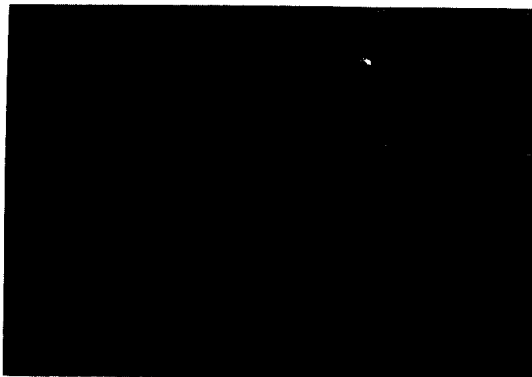


Fig. 2. Polarizing photomicrograph of CA 25% in TFA/MC (6/4) at 20°C.

에서는 등방성을 나타내었다. Fig. 3에서처럼 (20/10)의 조성에서 이방성을 나타낸 CA 단일로는 20%에서 보이지 않던 액정이 총농도 30%에서 액정이 나타남을 가리킨다. 이는 PVP가 CA의 액정을 파괴하기 보다는 높은 상용성으로 말미암아 오히려 액정형성을 도와주고 있음을 가리킨다.

다음, 열분석을 하여 CA/PVP 고분자 혼합물의 상용성을 조사해 보았다. 위를 근거로 CA/PVP의 조성비율을 (30/10), (20/20), (20/10)으로 준비하였다. 조성 (30/10), (20/20)에서 여전히 액정을 나타내었다. 각각의 조성비율에 따른 CA/PVP 용액을 유리판 위에 casting하여 얇은 막을 제조하였다. 유리판 위에 casting된 막을 투명한 것으로 보아 일단 상용성을 나타낸 것으로 추정되었다. CA/PVP 체계는 Fig. 4에서처럼 단일 T_g 를 보여줌으로 상용



Fig. 3. Polarizing photomicrograph of CA/PVP (20/10) in TFA/MC (6/4) at 20°C.

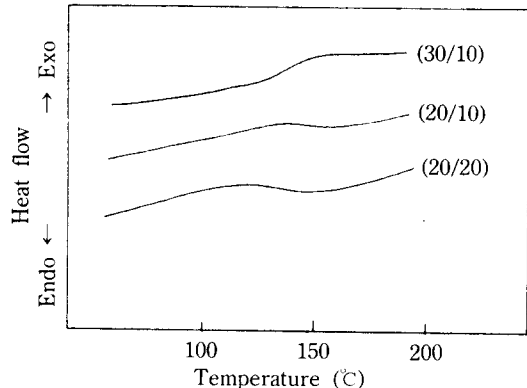


Fig. 4. Differential scanning calorimetry thermogram of CA/PVP composite.

성이 현저함을 나타내었고, 이 체계는 peak의 약한 sharpness에 의해 semicrystalline임을 나타내고 있다.

CA/PVP 혼합물의 고체상태에서의 상호작용 기구를 좀더 조사해 보고자 IR을 동원하여 spectra를 구하였다. 관심이 가는 peak은 amine peak 이었다. CA/PVP에서는 CA의 알칼기(두개의 글루코스 단위의 치환이 안된 하나의 OH기)와 PVP의 아민사이에 수소결합(N---H)이 형성될 수 있다. 아래 Table 1에는 각각의 조성에 따른 수소결합기의 peak 위치가 나타나 있다.

Table 1은 조성비율에 따라 아민기의 파동수에 변화가 있음을 보여주고 있다. 이는 CA와 PVP 간에 interaction이 작용하고 있음을 가리킨다. CA/PVP 체계에서 아민기에 수소결합이 형성되면 N---H 간의 인력상수(stretching force constant)가 증가하여 파동수는 커지게 된다. CA/PVP(20/20) 체계가 가장 높은 N---H peak을 나타내고 있다. 이는 조성(20/20)에서 CA와 PVP간의 상호작용이 가장 큼을 가리킨다.

마지막으로 CA/PVP 막의 생체막으로서의 기능

성을 조사해 보았다. 위에서 조성(20/20)에서 CA와 PVP간의 interaction이 가장 크게 나타났으므로 이 조성의 혼합물을 casting하여 두께가 일정한 막을 구하여 이 막을 생체막의 재료로서 알아보았다. 이 막을 액체질소안에서 부러뜨려 SEM으로 관찰하여 보았다. Fig. 5는 이 막이 비대칭 단면 구조를 갖고 있음을 보여주고 있다.

하나의 막이 생체막의 기능을 나타내기 위해서는 생체막의 기본 특성인 반투과성의 특성을 지녀야만 한다. 그러므로 제조된 막이 생체막으로서의 기능을 수행할 수 있는지의 여부를 실험을 이용하여 측정했다. 실험의 선택적인 투과는 제조된 막이 물질을 적어도 선택적으로 통과시킬 수 있음을 입증한다. 여기서 CA/PVP(20/20) 막과 같은 방법으로 제조한 CA(40) 막(Fig. 6 참조)의 특성을 서로 비교하여 보았다.

실험을 통하여, CA 막을 통과하는 실험의 확산 속도를 계산하면 Table 2와 같다.

CA 막을 통한 실험의 확산속도는 실험의 농도에 따라서 큰 차이를 보이면서 확산됨을 볼 수 있다.

Table 1. IR Absorption of amine in CA/PVP composite

Composition (CA/PVP)	wave number (cm ⁻¹)
30/10	3463
20/10	3468
20/20	3493

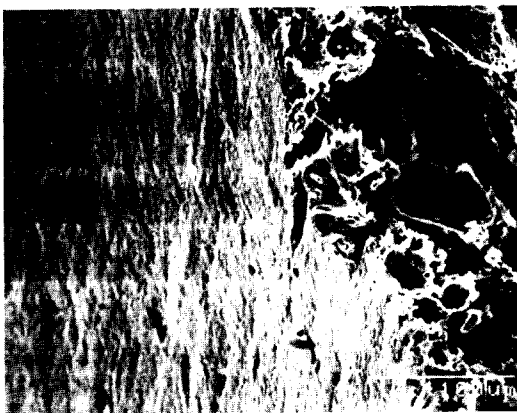


Fig. 5. Scanning electron micrograph of CA/PVP (20/20) film.

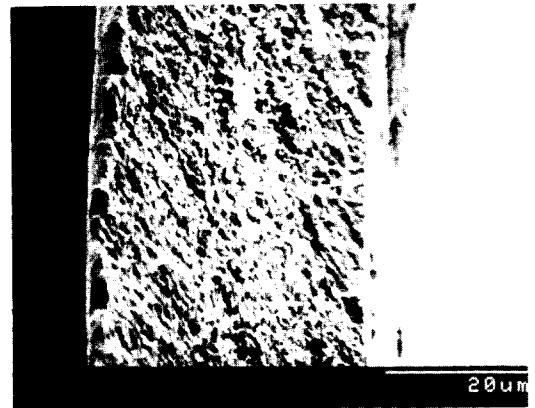


Fig. 6. Scanning electron micrograph of CA (40) film.

Table 2. Diffusion rate of sucrose through CA membrane

Concentration of sucrose (mole)	Diffusion rate (μ mole/h)
1	5.664
10 ⁻¹	0.172
10 ⁻²	0.056

이 결과는 생체막을 통해서 확산되는 결과와 다를 바 없다. 농도가 높을수록 확산속도도 증가되는 일반적인 생체막의 원리와 같다 하겠다.

CA 막을 통해서 확산된 설탕의 확산계수를 Table 3에 나타내었다. 여기서 확산계수는 아래와 같은 Fick's law를 이용해서 계산하였다.

$$\frac{S}{T} = DA \frac{C_1 - C_2}{X}$$

S= 확산 분자량(mole 수)

T= 시간(second)

D= 확산계수

A= 투과막의 면적

C₁= 용질의 고농도(mole/l)

C₂= 용질의 저농도(mole/l)

X= 투과막의 두께

실제로 설탕의 농도가 1 mole일 때나 10⁻¹ mole일 때나 그 확산계수(계산치)는 같아야 하는데 약간의 차이를 보이고 있다. 그러나, 이 차이는 설탕의 농도가 고농도이기 때문에 중요한 의미는 갖고 있지 않다 하겠다.

같은 방법으로 계산한 CA/PVP 막을 통한 설탕의 확산속도는 Table 4에 나타나 있다.

Table 3. Diffusion coefficient of sucrose through CA membrane

Concentration of sucrose (mole)	Diffusion coefficient (mole/cm ² /sec)
1	3.579 × 10 ⁻⁹
10 ⁻¹	1.100 × 10 ⁻⁹

Table 4. Diffusion rate of sucrose through CA/PVP membrane

Concentration of sucrose (mole)	Diffusion rate (μ mole/h)
10 ⁻¹	6.40
10 ⁻²	1.08

Table 5. Diffusion coefficient of sucrose through CA/PVP membrane

Concentration of sucrose (mole)	Diffusion coefficient (mole/cm ² /sec)
10 ⁻¹	6.82 × 10 ⁻¹¹
10 ⁻²	4.04 × 10 ⁻¹¹

Table 6. Permeation rate of Ca⁺² Ion through CA and CA/PVP membrane

Membrane	Permeation rate (ppm/h)
CA	152
CA/PVP	40

Table 7. Free-cholesterol and sucrose flux in cell membrane, models system, and CA, CA/PVP membrane

Membrane	Diffusion coefficient (mole/cm ² /sec)
1. Theoretical	2 × 10 ⁻¹⁵
2. Cells-plasma M	1 × 10 ⁻¹⁴
3. Vesicle-vesicle	4 × 10 ⁻¹⁵
4. CA	2.34 × 10 ⁻⁹
5. CA/PVP	5.43 × 10 ⁻¹¹

- c.f.) 1. is the diffusion rate for free-cholesterol calculated from Fick's law.¹²⁾
 2. is determined for normal fibroblasts in normal human plasma.¹³⁾
 3. is for synthetic lecithin cholesterol liposomes.¹⁴⁾
 4. and 5. are our membranes.

CA/PVP 막도 물질을 선택적으로 투과시킬 수 있는 반투과성 막이며 CA 막과 비교해서 설탕의 확산속도는 훨씬 느림을 알 수 있다. Table 5에서, CA/PVP 막의 설탕에 대한 확산계수를 보면, CA막보다도 물질을 더욱 선택적으로 투과시킴을 알 수 있다.

실제로 생체막을 구성하고 있는 lipid의 확산계수는 10⁻¹⁰ mole/cm²/sec 근처¹¹⁾이므로 CA/PVP 막은 생체막으로서의 가능성이 매우 높다 하겠다.

또한, Ca⁺² 이온만을 선택적으로 투과시키는 막의 성질을 이용하면 생체내에서 일어나는 여러 가지 생화학적, 생리적인 반응을 쉽게 검증할 수 있다. 이는 반사능 원소나 atomic absorption spectrum을 통하지 않고도 단시간내에 빠른 결과를 얻을 수 있는 잇점이 있다. Table 6은 위의 실험결과이다.

위의 Table에서, CA/PVP 막이 CA 막보다도 이온의 투과성이 매우 느림을 알 수 있다.

다음은 생체막과 model system을 통해서 움직여 가는 chloesterol의 확산계수와 본 연구에서 제조된 막을 통해서 움직여 가는 설탕의 확산계수를 비교하여 보았다. 결과는 Table 7에 나타나 있다.

Table 7은 CA/PVP 막이 CA 막보다도 생체막의 성질에 더욱 유사하게 접근하고 있음을 보여주고 있다.

4. 결 론

이상의 실험에서 아래와 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) CA와 PVP는 조성비율(30/10), (20/10), (20/20)에서 균일성을 나타내며 그 조성에서 혼합된 액은 cholesteric 액정을 나타내었다.

2) CA와 PVP간에는 수소결합으로 인한 상호작용이 존재하였다.

3) CA/PVP 막은 CA 막보다도 생체내의 물질을 더욱 선택적으로 투과시켰다.

4) CA/PVP 막은 CA 막보다도 생체막의 성질과 더욱 유사함을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 1989년도 한국과학재단의 연구비 지원(891-1005-023-2)으로 이루어진 것으로 이에 통 재단의 깊은 감사를 드립니다.

참고문헌

1. C.E. Reid and E.J. Breton, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1**, 133 (1959).
2. C & EN, 24, May 13 (1985).
3. S. Loab and S. Sourirajon, *Advances in Chemistry Series*, **38**, 177 (1963).
4. V.T. Stanett, *et al.*, *Adv. in Polym. Sci.*, **32**, 69 (1963).
5. J.S. Chion and D.R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 2935 (1987).
6. Y.K. Hong, *J. of Kor. Fib. Soc.*, **25**(7), 10 (1988).
7. Y.K. Hong, *J. of Kor. Fib. Soc.*, **24**(2), 81 (1987).
8. T. Nakanishi, *et al.*, *Polym. Commun.*, **26**, 300 (1985).
9. The Sigma Lib. of FT-IR Spectra, Ed. 1, Vol. 2 (R.J. Keller Ed.).
10. J.B. Berkowitz, *et al.*, *J. Polym. Sci.*, **28**, 69 (1958).
11. R. Peters, *Cell Biol. Int. Rep.*, **5**, 733 (1981).
12. C.J. Fielding, *J. of Lipid Res.*, **25**, 1624 (1984).
13. C.J. Fielding and K. Moser, *J. Biol. Chem.*, **257**, 10955 (1982).
14. L.R. McLean and M.C. Phillips, *Biochem.*, **23**, 4624 (1984).