

## 폴리아크릴산이 그래프트된 다공성 폴리우레탄막을 통한 약물의 방출조절

김진홍 · 이영무 · 정창남\*

한양대학교 공과대학 공업화학과

\* 순천대 고분자공학과

(1992년 1월 27일 접수, 1992년 3월 9일 채택)

### Controlled Drug Delivery through Poly(acrylic acid-g-urethane) Porous Membrane

Jin Hong Kim, Young Moo Lee and Chung Nam Jung\*

Department of Industrial Chemistry, College of Engineering  
Hanyang University, Seungdong Ku, Seoul 133-791, Korea

\* Department of Polymer Engineering Suncheon University, Suncheon, Korea

(Received January 27, 1992, Accepted March 9, 1992)

**요 약 :** 본 연구에서는 pH 및 용매조성의 변화에 따라 투과도가 변화하는 고분자막을 제조하고자 다공성 폴리우레탄 대칭막을 상전이법에 의해서 제조하고 다공성 대칭막의 표면에 친수성 고분자를 그래프트시켰다. 다공성 대칭막은 응고조로 DMSO/메탄올을 이용하여 얻을 수 있었다. 또한 ceric ammonium nitrate (CAN)를 이용하여 다공성 대칭막 표면에 폴리아크릴아미드를 그래프트시키고, 가수분해하여 폴리아크릴산이 그래프트된 다공성 대칭막을 얻었다. 친수성 고분자가 그래프트된 고분자막을 통한 pH 및 용매조성의 변화에 따른 투과도의 변화를 비타민 B<sub>2</sub>인 리보플라빈을 이용하여 검토하였다. pH에 따른 투과도의 변화는 폴리아크릴산이 그래프트된 경우 pH가 감소함에 따라 투과도는 증가하였으며 또한 용매조성에 따른 투과도의 변화는 비용매에 대한 용매의 양이 증가함에 따라서 증가하였다.

**Abstract :** Porous polyurethane membrane was prepared by the phase inversion process with variable permeability in response to pH and solvent composition. Hydrophilic polymers were grafted on the surface of the symmetric porous membrane. Porous polyurethane membrane was obtained in DMSO/methanol. It was subsequently grafted with acrylamide on the surface with ceric ammonium nitrate(CAN) as a initiator, followed by the hydrolysis to obtain poly(acrylic acid-g-urethane) (PAA-g-PU) membrane. The change in permeability of vitamine B<sub>2</sub>(riboflavin) was investigated through PAA-g-PU. For PAA-g-PU membrane, permeability increased with the decrease in pH, and with an increase in solvent content in sink solution.

#### 1. 서 론

고분자막을 이용하여 물질을 분리해 내는 막 분리 기술은 널리 이용되고 있으며 막분리 공정

에 이용되는 고분자막은 외부환경의 변화 즉 pH, 용매, 온도 등에 대해서 안정한 성질의 고분자 막이 요구되어 왔다. 이와 같이 외부환경의 변화에 대해 안정한 성질은 고분자

막을 공업적으로 이용하는 데 매우 중요하다. 그러나 최근에는 외부환경에 대해서 투과성질이 변화하는 자극감응성 고분자막에 대한 관심이 높아지고 있으며, 이와 같은 막을 생체 유사 막이나 closed loop drug delivery system에 이용하려는 연구가 활발히 진행되고 있다[1-3].

외부환경변화에 따라 투과성질이 변화하는 고분자 막은 고분자의 입체형태, 사슬연장, 수소결합, 친수성 등을 변화시킴으로써 얻을 수 있으며, 특히 카르복실기의 이온화에 의해서 pH-유도 입체형태 전이를 일으키는 폴리카르복실산에 대해서 많은 연구내용이 보고된 바 있다[4-10]. 본 실험에서 사용된 폴리아크릴산의 결사슬로 존재하는 카르복실기는 중성이나 알칼리 용액에서는 카르복실레이트 이온으로 해리되어 늘어진 입체형태를 취하는 반면에, 산성 용액에서는 카르복실레이트 이온은 비헤리상태로 전환되어 고분자 사슬은 치밀한 입체형태를 취한다[11]. 따라서 이와 같은 성질을 이용하여 폴리아크릴산을 다공성막의 표면에 도입하고 외부환경의 변화에 따른 여과속도의 변화에 관한 연구가 진행되고 있으며[12, 13], 특히 Yoshihiro 등은 다공성 여과체에 폴리아크릴산을 그래프트 반응을 통해서 도입하고 이 막에 글루코스의 산화효소인 글루코스 옥시다제를 고정화하여 이를 이용하여 당뇨병 치료제인 인슐린을 혈당농도의 변화에 따라 투과하려는 연구를 수행한 바 있다[14].

본 연구에서는 pH에 민감한 고분자 재료를 얻고자 생체재료로서 널리 사용되는 폴리우레탄을 상전이법을 이용하여 다공성 대칭막으로 제조하고 이들 표면에 ceric ammonium nitrate (CAN)를 이용하여 그래프트 반응을 통해서 폴리아크릴아미드를 도입하였다. 이를 다시 수산화나트륨으로 가수분해하여 폴리아크릴산이 그래프트된 다공성막을 얻어 이를 통한 pH 및 메탄올 농도변화에 따라서 약물방출 거동을 모델 약물인 비타민 B<sub>2</sub>인 리보플라빈을 이용하여 관찰하였다.

## 2. 실험 방법

### 2. 1. 시 약

다공성막을 얻기 위하여 사용된 폴리우레탄은 미국 Dow Chemical사 제품인 Pellethane 2363 80 AE를 2일 동안 감압 건조하여 사용하였으며, 그래프트 반응을 위하여 사용된 ceric ammonium nitrate (CAN)는 CFS Chemical사 제품을 그대로 사용하였다. 아크릴아미드는 일본 Tokyo Kasei사 제품을 아세톤을 이용하여 재결정하여 사용하였다. 방출실험을 위하여 모델약물로 사용한 리보플라빈은 Junsei사 제품을 사용하였다.

### 2. 2. 다공성 막의 제조

본 연구에서는 Wijmans 등에 의해서 제안된 방법과 유사한 방법을 이용하여 다공성 대칭폴리우레탄막을 제작하였다[15]. 건조된 폴리우레탄을 DMF를 용매로 사용하여 일정한 비율로 녹이고 기포를 제거한 후 유리판위에 500 $\mu$ m의 두께로 유포하여 제조하였다. 이를 용매와 비용매가 일정한 조성으로 혼합되어 있는 응고조에 침지시켰다. 응고조는 25 $^{\circ}$ C로 유지하였으며 1시간 동안 침지시켰다. 25 $^{\circ}$ C로 유지된 증류수에 24시간 동안 방치시켜 막내에 녹아 있는 용매를 완전히 제거하여 다공성막을 얻었다. 다공성막을 얻기 위한 폴리우레탄과 응고조의 조성을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Characterization of Porous Poly(urethane) Membranes

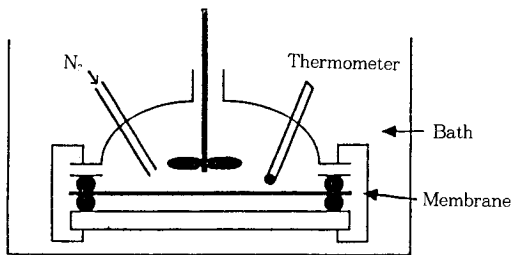
Sample	Polymer Concentration (wt%)	Solvent	Gelation Bath (vol%)	Thickness ( $\mu$ m)
PU-1	10	DMF	Water/DMF (70/30)	120
PU-2	10	DMF	Water/DMF (50/50)	120
PU-3	12	DMF	Water/DMF (50/50)	110
PU-4	15	DMF	Water/DMF (50/50)	120
PU-5	10	DMF	Water/DMSO (50/50)	110
PU-6	10	DMF	Water/DMSO (50/50)	120

### 2. 3. 표면 그래프트 반응

다공성 대칭폴리우레탄막의 표면에 폴리아크릴아미드를 그래프트시키기 위하여 Fig. 1에 나타난 표면반응장치를 이용하였다. 상전이법을 통해서 얻어진 다공성 폴리우레탄막을 표면반응장치에 고정하고 일정량의 아크릴아미드가 녹아 있는 증류수를 50ml를 가하고 30분간 질소기류하에서 교반시키면서 그래프트반응의 개시제로서 ceric ammonium nitrate(CAN)용액 1ml를 가하여 25℃의 질소기류하에서 24시간동안 반응시켰다. 사용된 CAN용액은 1M 질산용액에 CAN 0.16mmol을 첨가하여 제조하였다. 반응 후 미반응 모노머와 호모폴리머를 제거하기 위하여 90℃의 증류수에서 48시간 동안 세척하고 이를 40℃ 오븐에서 건조하여 폴리아크릴아미드가 그래프트된 다공성 대칭폴리우레탄막을 제조하였다. 또한 폴리아크릴산이 그래프트된 다공성막은 폴리아크릴아미드가 그래프트된 막을 50℃의 1N 수산화나트륨용액에서 2시간 동안 처리하고 과량의 물로 세척한 후 초음파 세척기를 이용하여 용액의 pH가 변화하지 않을 때까지 세척하여 얻었다. 폴리아크릴아미드가 그래프트된 양을 다음과 같은 방법으로 측정하였다. 그래프트반응 전후의 막을 건조시켜 무게를 측정하고 그래프트 반응에 이용된 막의 표면적을 기초로 하여 다음 식에 의해서 Grafted Yield를 구하였다.

$$\text{Grafted Yield} (\mu\text{g}/\text{cm}^2) =$$

$$\frac{\text{그래프트 반응후 막의 무게} - \text{그래프트 반응전 막의 무게}}{\text{그래프트 반응에 이용된 막의 표면적}}$$



Surface Reaction Apparatus

Fig. 1. Schematic of surface reaction apparatus.

### 2. 4. 기기분석

물에 팽윤시킨 다공성 폴리우레탄막을 액체 질소내에서 절단하고 24시간 동안 냉동건조시켰다. 건조된 막을 금으로 코팅하고 주사전자현미경(JEOL JSM-35CFSEM)을 이용하여 막의 단면구조를 관찰하였다. 다공성막의 표면의 그래프트반응 여부와 폴리아크릴아미드를 수산화나트륨으로 처리하여 폴리아크릴산으로 가수분해 되었는지를 알아보기 위하여 FT-IR(Nicolet 5DX)을 이용하여 관찰하였다.

### 2. 5. 투과실험

또한 다공성막을 통한 약물의 방출거동을 검토하고자 전보에 나타난 방법을 이용하여 투과실험을 수행하였다[16].

## 3. 결과 및 고찰

### 3. 1. 대칭 다공성 폴리우레탄막의 제조

환경변화에 따라 고분자 막을 통한 용질의 투과성질이 변화하는 막을 얻기 위하여 지지체로 사용하는 다공성막의 표면에 친수성 모노머를 그래프트반응을 통해서 도입하고 그래프트된 고분자의 입체형태 전이를 통해서만 투과속도가 조절되도록 하기 위하여 지지체 막으로 사용한 고분자막은 상부층과 하부층의 구분이 없는 다공성 대칭막을 사용하였다.

다공성막을 얻기 위하여 응고조에 용매와 비용매의 조성을 변화시켜 가면서 막을 겔화시켰다. 비용매인 물만을 사용한 경우에는 막의 표면에서 빠른 겔화가 진행되고 용매교환이 막의 하부로부터 일어나 다공성의 지지체 위에 얇고 치밀한 구조의 표면층이 형성되었다. 또한 용매의 첨가량을 증가시키에 따라 겔화가 일어나는 시간이 점차 지연되었으며 용매의 조성이 70% 이상인 경우에는 겔화가 일어나지 않은 채 고분자가 응고조내로 녹아 들어가기 시작하였다.

Fig. 2에 각각 용매와 비용매의 조성을 달리해 가면서 얻어진 막단면을 관찰한 주사전자현미경으로 관찰한 사진을 나타냈다. DMF를 캐스팅 용액을 만들기 위한 용매로 사용하였다. 응고조의 용매로 DMF를, 비용매로 물을 사용한 경우 비용매와 용매간의 조성이 70/30인 경우(PU-

가 50/50인 경우 (PU-2)에 비해서 지지체 구조에 공경부피의 크기가 큰 것을 알 수 있었다. 또한 용매와 비용매의 조성이 50/50인 응고조에서는 고분자 농도가 증가함에 따라서 지지체 구조에서 공경부피의 크기가 감소하였으며, 표면층의 두께가 증가하는 것을 확인할 수 있었다 (PU-2~PU-4). 그리고 응고조에 용매로 DMSO

를 사용하고 비용매로 물을 사용한 경우(PU-5) 실험조성내에서 지지체의 공경부피의 크기가 가장 큰 막을 얻을 수 있었다. 결과적으로 DMF를 용매로 캐스팅용액을 제조하고 응고조의 용매로 DMSO를 사용하고 비용매로 메탄올을 사용하여 제막한 경우 상부층과 하부층의 구분이 없는 스폰지형 다공성 대칭 폴리우레탄막

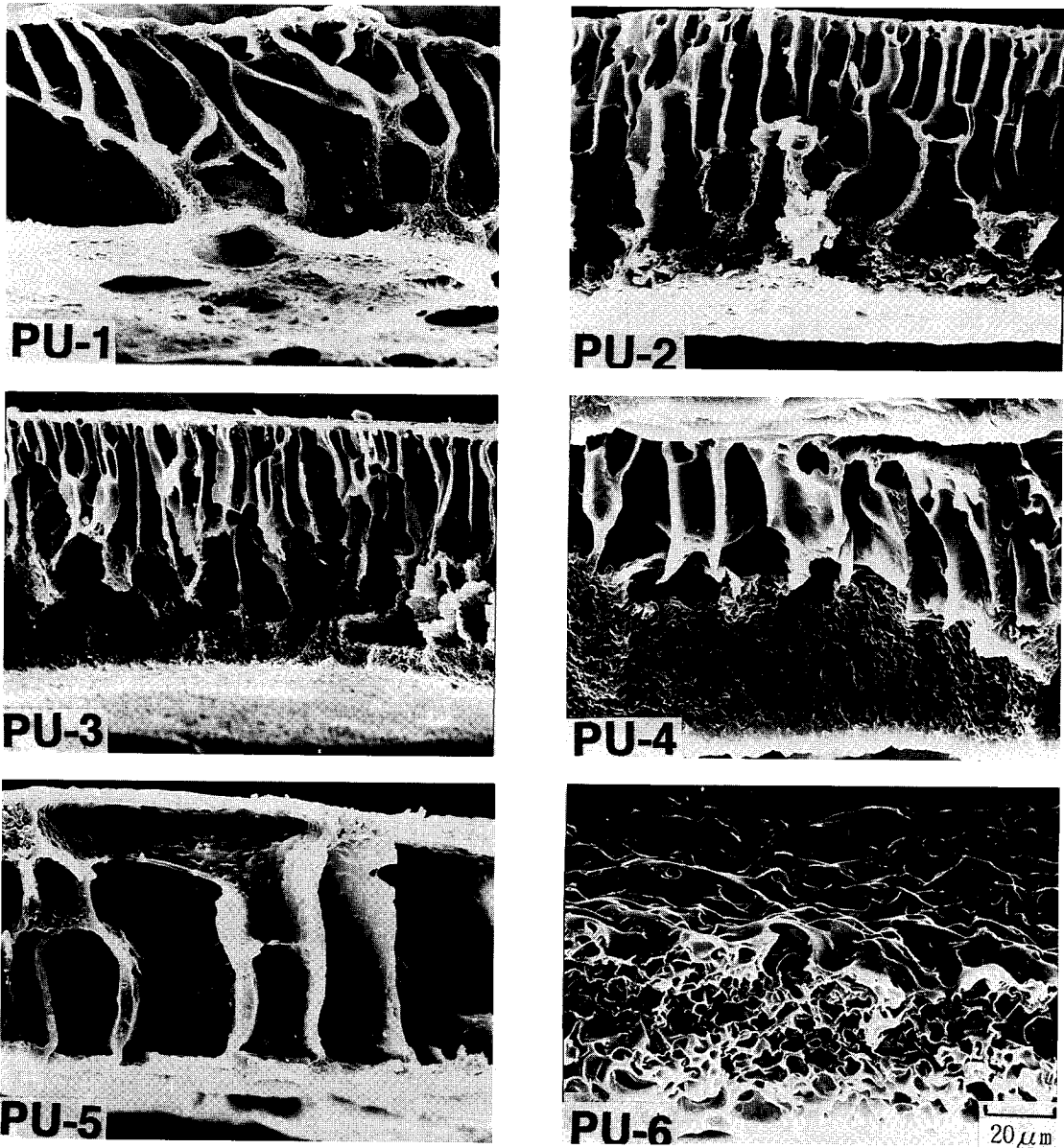


Fig. 2. SEM views of Porous Polyurethane membranes. Codes represent samples listed in Table 1.

을 얻을 수 있었다(PU-6).

고분자막에 대해서 표면층의 형성은 상부층에서 용매와 비용매간의 용매 교환속도와 고분자의 농도가 중요한 영향을 미치게 된다. 비용매인 물은 강한 겔화제로 작용하여 막의 표면에서 빠른 겔화를 일으킴으로써 막의 표면에 얇고 치밀한 구조의 표면층을 형성하고 막내부에 남아있는 용매는 치밀한 구조의 표면층을 통해서 용매교환이 불가능하여 막의 하부층을 통해서 용매교환이 일어남으로써 지지체에 다공성구조를 형성하게 된다. 반면에 응고조에 용매를 첨가하여 겔화시킬 경우에는 막의 상부층으로부터 겔화가 서서히 진행됨으로써 막 전체를 통해서 균일하게 용매교환이 일어남으로써 상부층과 하부층의 구분이 없는 다공성 대칭 폴리우레탄막이 얻어진다고 생각된다.

### 3. 2. 표면 그래프트 반응

다공성막에 기능성을 부여하기 위하여 친수성 모노머로서 아크릴아미드를 다공성 폴리우레탄의 표면에 그래프트 반응을 통해서 도입하였으며 개시제로서 ceric ammonium nitrate (CAN)를 이용하였다. 본 실험에 사용된 CAN은 강한 산화제로서 수산화, 알데히드기, 아민기 등 환원성 작용기와 착물을 형성하며 이를 통해서 라디칼을 형성하여 그래프트 반응이 진행되게 된다. 일반적으로 CAN은 비교적 저온에서 중합이 가능하고 그래프트 효율을 높이며 중합조작이 간단하다는 여러 가지 장점을 가지고 있는 개시제로서 이를 이용한 그래프트 반응에 대해서는 셀룰로오스를 중심으로 많이 진행되어 왔다[17]. 폴리우레탄에 대한 폴리아크릴아미드의 그래프트 반응에 대해서는 X. D. Feng 등에 의해서 보고된 바 있다[18]. 이들은 폴리우레탄에 대한 폴리아크릴아미드의 그래프트 반응은 폴리우레탄의 하드세그먼트 중의 페닐카바메이트기와 CAN 사이에 착물이 형성되고 이들이 분해반응을 일으켜 카바메이트기중 질소원자에 자유라디칼을 형성하게 되어 폴리우레탄의 하드세그먼트에서 아크릴아미드의 그래프트 반응이 진행된다고 보고한 바 있다.

본 실험에서는 ATR/FT-IR 스펙트럼을 이용하여 폴리우레탄의 표면에서 그래프트 반응이

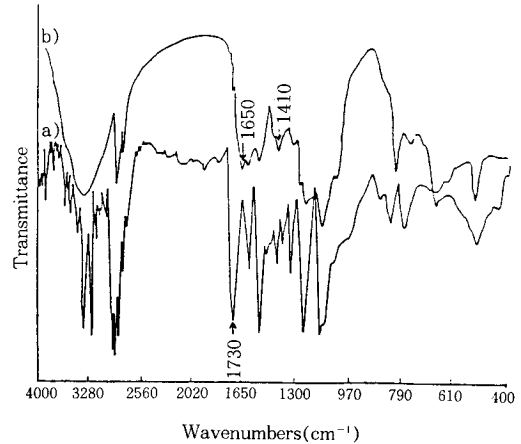


Fig. 3. a) ATR and b) FT-IR Spectra for Poly(acryl amide-g-urethane) Membrane.

진행되었는지를 확인하였다. Fig. 3에 폴리아크릴아미드가 그래프트된 폴리우레탄막의 ATR/FT-IR 스펙트럼을 나타내었다. FT-IR 스펙트라에서는 폴리우레탄의 특성피크인  $3300\text{ cm}^{-1}$  부근에서 NH 신축밴드와  $1730\text{ cm}^{-1}$  부근에서 C=O 신축밴드가 각각 확인되었으며 반면에 ATR 스펙트라에서는 폴리아크릴아미드의 특성피크인  $1650\text{ cm}^{-1}$ 에서 C=O 신축밴드,  $1630\text{ cm}^{-1}$ 에서 NH 신축밴드,  $1410\text{ cm}^{-1}$ 에서는 C-N 신축밴드를 각각 확인할 수 있었다. 따라서 IR 스펙트라에서는 폴리아크릴아미드의 특성피크를 각각 확인함에 따라 다공성막의 표면에만 국한되어 반응이 진행된 것을 알 수 있었다.

또한 가수분해 반응을 통해서 폴리아크릴아미드가 폴리아크릴산으로 변화하였는지를 ATR 스펙트럼을 이용하여 검토하였다. Fig. 4에 폴리아크릴아미드가 그래프트된 다공성 폴리우레탄막의 가수분해하기 전후의 ATR 스펙트럼을 나타내었다. 수산화나트륨으로 처리하기 전의 ATR 스펙트라에서는 폴리아크릴아미드의 특성피크로서  $1650\text{ cm}^{-1}$ 에서 아미드기에 해당하는 특성피크를 확인하였으며 반면에 수산화나트륨으로 처리한 후 ATR 스펙트라에서는 폴리아크릴산의 특성피크에 기인하는  $1730\text{ cm}^{-1}$  부근의 C=O 신축밴드와  $1240\text{ cm}^{-1}$  부근에서 C-O 신축밴드를 각각 확인함으로써 폴리아크릴아미드가 폴리아크릴산으로 변화하였음을 확인하였다.

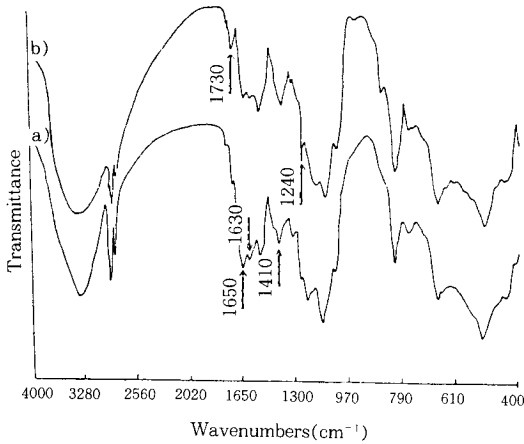


Fig. 4. ATR Spectra for a) Poly(acryl amide-g-urethane) and b) Poly(acrylic acid-g-urethane) Membranes.

폴리아크릴아미드가 그래프트된 양은 다공성 막내에 있는 열린 공경의 표면적을 계산하는것이 어려웠고 또한 ATR/FT-IR 스펙트럼에서 관찰된 바와 마찬가지로 반응이 다공성막의 표면에서 일어났기 때문에 그래프트 반응에 이용된 다공성막의 표면적을 기초로 하여 계산하였다. 그래프트 반응을 통해서 얻어진 결과를 Table 2 와 Table 3에 각각 나타내었으며 사용된 모노머와 농도가 증가함에 따라 그래프트된 양도 증가하였다.

3. 3. 투과실험

pH 및 용매조성의 변화에 따라 다공성막을 통한 투과도의 변화를 알아보기 위하여 비타민 B<sub>2</sub>인 리보플라빈을 이용하여 방출실험을 수행하였다.

Fig. 5에 폴리아크릴아미드가 그래프트된 다공성 대칭폴리우레탄막을 통한 pH의 변화에 따른 리보플라빈의 방출실험결과를 나타내었다. 그래프트되지 않은 다공성 대칭폴리우레탄막의 경우에는 pH의 변화에 관계없이 일정한 방출속도를 나타내었으며 폴리아크릴아미드가 그래프트된 다공성 대칭폴리우레탄막의 경우에는 그래프트되지 않은 다공성 대칭폴리우레탄막의 경우에 비해서 투과속도는 감소하였으며 pH의 변

Table 2. Preparation of Poly(acryl amide) grafted porous Poly(urethane) Membranes

Sample Code	Concentration of Monomer (g/50ml)	Grafted Yield (μg/cm <sup>2</sup> )
AAM-1	Acryl amide (3.35)	65.1
AAM-2	Acryl amide (17.7)	264.0

Ceric ammonium nitrate : (0.16mol/1M Nitric acid)  
 Reaction time : 24 hours  
 Reaction temperature : 25°C

Table 3. Preparation of Poly(acrylic acid grafted porous Poly(urethane) Membranes

Sample Code	Sample Preparation <sup>1)</sup>
AAC-1	NaOH Treated AAM-1
AAC-2	NaOH treated AAM-2

<sup>1)</sup> NaOH concentration : 1N NaOH  
 Reaction time : 24 hr  
 Reaction temperature : 50°C

화에 대해서 일정한 방출속도를 나타내었다. 폴리아크릴아미드는 수용성 고분자로서 용해도는 pH의 변화에 대해서 거의 변화를 받지 않는다. 따라서 그래프트된 폴리아크릴아미드는 pH에 관계없이 일정하게 용해되고 그래프트 반응을 통해서 고분자 한쪽 끝이 다공성막의 표면에 연결되어 있어 수용액으로 녹아 들어가지 않은 채 늘어진 입체형태를 취함으로써 다공성막의 유효공경의 크기를 감소시켜 이를 통한 용질의 투과를 제한함으로써 투과도가 감소된 것이라 생각된다. 또한 다공성 폴리우레탄막의 표면에 그래프트된 폴리아크릴아미드의 양이 증가함에 따라서 투과도는 감소하였으며 이는 그래프트된 폴리아크릴아미드의 양이 증가함에 따라 공경의 충전효과가 증가되어 투과속도가 감소한 것으로 생각된다.

Fig. 6에 폴리아크릴산이 그래프트된 다공성폴리우레탄막을 통한 pH의 변화에 따른 리보플라빈의 방출실험결과를 나타내었다. 폴리아크릴산이 그래프트된 경우에는 pH가 감소함에 따라 투과속도가 증가하였으며 그래프트된 양이 증

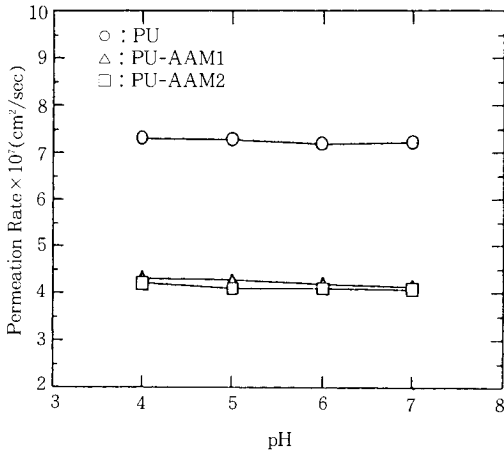


Fig. 5. Effect of pH on the permeation of riboflavin through porous Polyurethane (○), PU-AAM1(△) and PU-AAM2(□). See Table 2 for sample designation.

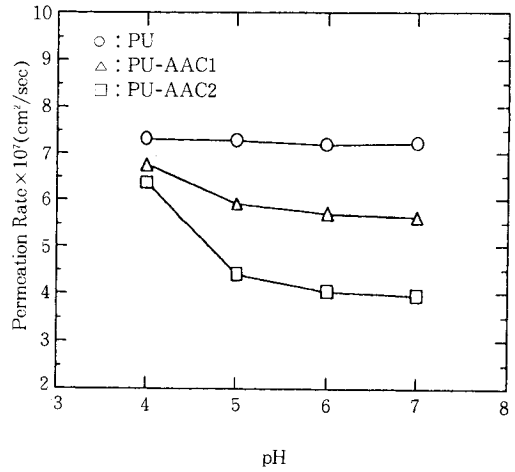


Fig. 6. Effect of pH on the permeation of riboflavin through porous Polyurethane(○), PU-AAC1(△) and PU-AAC2(□). See Table 2 for sample designation.

가함에 따라 pH에 따른 투과속도의 변화는 증가하였다. 폴리아크릴산이 그래프트된 경우에는 다공성 대칭폴리우레탄막을 통한 리보플라빈의 방출속도는 pH 4에서 pH 5의 범위에서 급격한 투과도의 변화를 나타냈다. 이는 폴리아크릴산이 이온성 고분자로서  $pK_a$ 가 4.28이며[19] 따라서 카르복실기는 중성이나 알칼리 용액하에서 해리되면서 늘어난 입체형태를 이루게 되어 다공성막의 유효공경의 크기가 감소하여 용질의 투과를 제한시킴에 따라 투과도가 감소하게된다. 반면에 산성용액하에서는 카르복실레이트 이온이 비해리상태의 카르복실기로 변환되며 따라서 고분자 사슬은 수축되어 다공성막의 유효공경의 크기가 증가되어 결과적으로 이를 통한 투과도는 증가하게 된다. 또한 그래프트된 양에 따른 투과도의 변화는  $65.10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 이 그래프트된 AAC-1 막에 비하여  $264 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 이 그래프트된 AAC-2 막의경우 투과속도의 변화는 증가하였으며 이는  $65.1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 이 그래프트된 막의 사슬길이는 중성용액에서 늘어난 입체형태를 취하더라도 그다지 투과제어에 영향을 주지 못하지만 반면에  $264.0 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 이 그래프트된 경우에는 중성용액에서 늘어난 입체형태를 취하여 효과적으로 다공성막의 유효공경의 크기를 감소시켜 투과제어에 영향을 미치게 된다. 따라서 어느 정도 이

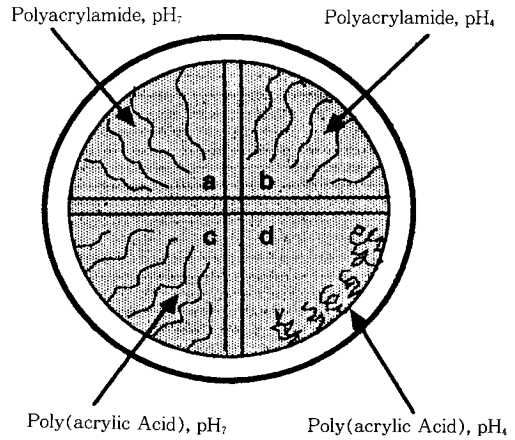


Fig. 7. Effect of pH on the permeability of a) PU-AAM-2 at pH 7, b) PU-AAM 2 at pH 4, c) PU-AAC 2 at pH7 and d) PU-AAC 2 at pH 4.

상의 고분자 사슬이 다공성막의 표면에 도입되어야만 투과조절이 가능하리라고 생각된다.

Fig. 7에 pH에 따른 비닐계 모노머가 그래프트된 다공성 대칭폴리우레탄막에서 pH의 변화를 사슬의 입체형태에 대해서 예상하고 이를 도

식화하였다. 폴리아크릴산의 경우에는  $pK_a$ 를 중심으로 카르복실기의 해리에 의한 pH-유도입체전이에 의한 다공성막의 유효공경크기가 변화함으로써 투과속도가 변화하였으며 반면에 중성 수용액 고분자인 폴리아크릴아미드의 경우에는 pH의 변화에 대해서 입체형태의 변화없이 용매인 물에 의해서 고분자 사슬이 용해되어 늘어난 입체형태를 취하여 다공성막의 유효공경크기를 감소시켜 방출속도가 감소하게 된다고 예상된다.

Fig. 8에 pH에 따른 가역적 투과속도의 변화를 알아본 결과를 나타내었다. 가역적 투과속도의 변화는 폴리아크릴산이 그래프트된 다공성 폴리우레탄막을 pH 4의 완충용액에서 방출실험을 수행하고 3시간이 지난 후 이를 다시 pH 7의 완충용액에서 방출실험을 반복 수행하였다. pH 4에서 pH 7로 변화시켜 방출실험을 수행한 결과 투과속도는 급격하게 증가하였으며 초기 1시간 이내에 급격한 투과속도의 증가를 나타내었다. 또한 pH 7에서 pH 4로 변환시키며 방출실험을 수행한 경우에 투과속도는 급격하게 감소하는 것을 확인하였으며 이를 반복실험하여도 동일한 결과가 얻어졌다.

Fig. 9에 폴리아크릴아미드와 폴리아크릴산이 그래프트된 다공성막을 통한 메탄올의 농도변화에 따른 투과속도의 변화를 관찰한 결과를 나타내었으며 메탄올의 농도가 증가함에 따라 투

과속도는 증가하였다. 투과속도는 폴리아크릴산의 경우에 메탄올의 농도가 40%에서, 폴리아크릴아미드의 경우에는 메탄올의 농도가 60% 이상인 경우에 급격한 투과속도의 증가를 관찰할 수 있었다. 메탄올은 2가지 고분자에 대해서 비용매로 작용하며 따라서 다공성 폴리우레탄막의 표면에 그래프트된 고분자 사슬은 다공성 폴리우레탄막의 표면에 치밀한 입체형태를 이루면서 침적되고 따라서 유효공경 크기가 증가하게 된다. 반면에 물은 2가지 고분자에 대해서 용매로 작용하며 그래프트된 고분자 사슬은 용매에 의해서 용해되고 늘어난 입체형태를 이루게 된다. 따라서 다공성막의 유효공경 크기를 감소시킴으로써 투과속도는 감소하게 된다고 생각된다.

#### 4. 결 론

다공성 대칭폴리우레탄막을 응고조로 DMSO/메탄올을 이용하여 상전이법에 의해서 제조하고 이들 막표면에 ceric ammonium nitrate를 개시제로 사용하여 폴리아크릴아미드와 폴리아크릴산을 그래프트시킨 다공성 대칭막을 제조하였다. 다공성막 표면에 그래프트반응을 ATR-FT/IR법에 의해서 확인하였다. pH에 따른 투과속도의 변화는 폴리아크릴아미드가 그래프트된 경우에는 pH에 관계없이 일정한 투과속도를 나

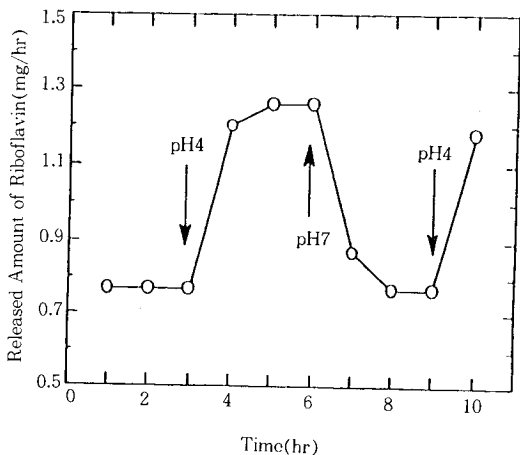


Fig. 8. Reversible permeability control of riboflavin from PU-AAC2 membrane.

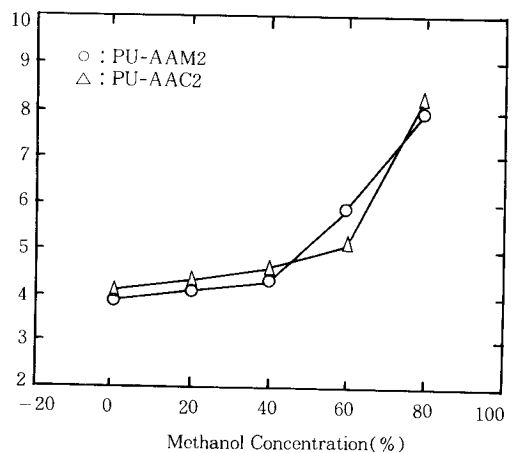


Fig. 9. Effect of methanol on the permeability of PU-AAM2 (○) and PU-AAC2 (△).



타내었으나 폴리아크릴산이 그래프트된 경우에는 pH가 감소함에 따라 투과속도는 증가하였으며 또한 그래프트된 양이 증가함에 따라 투과도 증가율이 증가하였다. 용액중의 메탄올의 농도 변화에 따른 투과도의 변화는 비용매인 메탄올의 농도가 증가함에 따라 증가하였다. 따라서 다공성 막표면에 그래프트된 폴리아크릴아미드와 폴리아크릴산은 외부 환경변화에 따라 투과도를 변화시키는 chemical valve나 센서로서 작용하였음을 알았다.

### 참고 문헌

1. Ishihara, K., Kobayashi, M., Ishimura, N. and Shinohara, I., *Polymer J.*, **16**, 625, (1984).
2. Kost, J., Horbert, T. A., Ranter, B. D. and Singh, M., *J. Biomed. Mater. Res.*, **19**, 1117 (1985).
3. Iwata, H. and Matsuda, J., *Jpn. J. Artif. Organs*, **16**, 1386 (1987).
4. Firestone, B. A. and Siegel, S. A., *Polymer Commun.*, **29**, 294 (1988).
5. Osada, Y., Kishi, R., Umezawa, K., Yasunaga, H. and Maekawa, S., *Jpn. J. Artif. Organs*, **17**, 466 (1988).
6. Momiyama, M., Kakiuchi, T., Kinoshita, T., Takizawa, A. and Tsujita, Y., *Polym. Prepr. Jpn.*, **26**, 2933 (1987).
7. Iliopoulos, I. and Audebert, R., *Eur. Polym. J.*, **24**, 171 (1988).
8. Barden, K. A., Eum, K. M., Langley, K. and Tirrell, D. A., *Macromolecules*, **20**, 454 (1987).
9. Seki, S. and Kotaka, T., *Macromolecules*, **19**, 978 (1986).
10. Okahata, Y., Handa, K., and Ohta, M., *Macromolecules* **20**, 15 (1987).
11. Jager J. and Engberts J. B. F. N., *Eur. Polym. J.*, **23**, 579 (1987).
12. Osada, Y., Handa, K., and Ohta, M., *J. Membrane Sci.*, **27**, 327 (1986).
13. Iwata, H. and Matsuda, T., *J. Membrane Sci.*, **38**, 185 (1988).
14. Yoshihiro, Y., Mario, C. and Yukio, I., "Proc. 3rd world Biomaterials Congress," Kyoto 5P-15 (1988).
15. Wijnmans, J. G., Baaij, J. P. B. and Smolders, C. A., *J. Membrane Sci.*, **14**, 263 (1983).
16. J. H. Kim, J. Y. Kim, Y. M. Kee and K. Y. Kim, *J. Appl. Polym Sci.*, **44**, 1823-1828 (1992).
17. Hebeish A. and Mehta P. C., *J. Appli. Polymer Sci.*, **12**, 1625 (1968).
18. Feng, X. D., Sun, Y. H and Oiu, K. Y., *Macromolecules* **18**, 2105 (1985).
19. Arnold, R., *J. Colloid Sci.*, **12**, 549 (1957).