

고전장하에서 제조된 PVA/Gelatin 블렌드막의 구조와 팽윤거동

허양일[†] · 윤형구

전남대학교 공과대학 응용화학공학부
(2006년 10월 23일 접수, 2006년 11월 11일 채택)

Morphology and Swelling Behaviors of PVA/Gelatin Blend Membranes Prepared Under High Electric Field

Yang Il Huh[†] and Hyung Ku Yun

School of Applied Chemical Engineering,
Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea
(Received October 23, 2006; accepted November 11, 2006)

초록 : 생체 적합성이 우수한 gelatin(GEL)과 기계적 물성이 뛰어난 poly(vinyl alcohol)(PVA)로 이루어진 블렌드막을 3~10 kV의 고전장하에서 용액 캐스팅 법에 의해 제조하였고, 막중에 형성되는 미세한 domain 구조의 배향에 미치는 전장의 효과를 조사하였다. 5 kV 이상의 높은 전장하에서 제조된 막의 경우 SEM 사진으로부터 막중의 GEL domain이 전장인가 방향으로 배향되어 있음을 관찰하였다. 이는 제막 중 상분리된 두 상의 계면장력 감소에 기인한 Maxwell의 정전 분산 효과에 의한 것으로 해석될 수 있다. 또한, 고전장 인가시 전극 판에서 발생하는 열과 GEL domain의 연신·배향 효과에 의해 PVA/GEL 블렌드막의 결정화도가 증가하는 것을 WAXD와 팽윤거동 관찰을 통해 확인 할 수 있었다.

Abstract : Poly(vinyl alcohol)(PVA) and gelatin(GEL) blend membranes were prepared by solution casting method under a high electric field. SEM observation of the membrane showed that gelatin rich domains were elongated and oriented to the direction of the applied electric field in PVA matrix. This can be attributed to the electrostatic emulsifying effects due to a reduction in interfacial tension. In addition, it was observed through WAXD and swelling measurements that the degree of crystallinity of membranes increased with applied electric field strength. This may be interpreted to be caused by the orientation effect of GEL domains in the blend membrane, and the self-annealing effect due to some heat generated from high electric field during casting.

Keywords : poly(vinyl alcohol), gelatin, blend membrane, high electric field, electrostatic emulsifying effect.

서 론

대부분의 합성 고분자 막들은 수용액으로부터 선택적 투과에 의해 물과 다양한 크기의 염들을 분리하는데 유용하다고 알려져 있다.¹ 이들은 탈염(desalination) 공정이나 초순수(super pure water)의 제조, 산업폐수의 처리공정 등 공업분야나 인공신장, 인공간 등의 의료용 고분자재료를 비롯한 다양한 분야에 적용되고 있다.²⁻⁶ 이와 같이 다양한 방면에 응용되고 있는 고분자막들은 높은 유속(flux)과 우수한 선택투과성(permeability)을 필요로 한다. 특히 선택투과성의 경우, 주로 막의 물리·화학적 구조에 의해 영향을 받기 때문에 우수한 선택투과성을 발휘하기 위해서는 적당한 막

재료의 선택과 그들의 모폴로지를 제어하는 것이 중요하다. 최근 들어, 합성막의 성능을 향상시키기 위해 생체막의 고유한 성질 즉, 기질 특이성이나 이온의 능동수송, 세포간의 정보 전달 등의 기능을 모방하여 합성 막계에 적용하고자 하는 많은 연구가 이루어지고 있다.⁷⁻⁹

Singer-Nicholson의 유동 모자이크 모델로 대표되는 생체막은 극성인 탄화수소 연속상으로 존재하는 인지질(phospholipids) 2 분자막과 모자이크 상으로 분산되어 기질과의 결합 혹은 이온수송 등의 역할을 담당하는 막단백질(transmembrane proteins)로 구성되어 있다.¹⁰ 막단백질은 가역적인 conformation 변화에 의해 특정 기질과 반응할 수 있는 홀이나 채널을 형성하고 이를 통해 H⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺나 아미노산(amino acids), 당(sugars) 등을 수송하는 역할을 하는 것으로 알려져 있다.¹¹ 막단백질의 모델로서 poly(amino acids)를 함유하고 있는 고분자 계가 형태학적 또는 생

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: yihuh@chonnam.ac.kr

물화적인 관점에서 유용하게 사용되고 있다.¹²⁻¹⁴ 또한, 섬유상 단백질로 알려진 젤라틴(gelatin)과 콜라겐(collagen)의 분자차원에서의 상태변화에 대한 관심이 커지고 있다.^{15,16} 특히, 이러한 변화는 pH나 온도, 빛 혹은 용매의 조성 등의 여러 가지 환경인자에 응답하는 분자사슬의 conformation 변화라는 점에서 이를 이용한 특정 분자의 선택투과성의 향상에 관심이 모아지고 있다. 그러나 이와 같은 conformation 변화라는 2차 구조 전이거동은 용액 계에서 보다 잘 나타나는 고분자 특유의 동적인 특성이기 때문에 막이라는 정적인 고체상태 내에서 실현시키고자 할 때는 그에 따른 적절한 분자설계 및 고차구조의 제어가 필수적으로 수반되어야 한다.

본 연구에서는 생체 적합성이 우수한 gelatin(GEL)과 기계적 물성이 뛰어난 poly(vinyl alcohol)(PVA)로 이루어진 블렌드막을 3~10 kV의 고전장하에서 용액 캐스팅법에 의해 제조하였고, 막 중에 형성되는 미세한 domain 구조의 배향에 미치는 전장의 효과를 조사하였다. 이와 같이 제막 중 전장을 가해 제조된 막 중의 고차구조는 기존의 다른 합성막과는 전혀 다른 특이한 마이크로 상분리 구조를 형성할 뿐만 아니라 그에 따른 새로운 막 기능의 발현이 기대된다. 본 연구에서 사용한 막과 생체막의 구조를 간략히 비교한 그림을 Figure 1에 나타내었다.

막 중의 PVA는 생체막에서의 인지질과 같이 GEL domain을 안정하게 고정시키는 매트릭스로 존재하게 되며, GEL은 막단백질과 같이 conformation 변화에 의해 용질 투과를 제어할 수 있을 것으로 기대된다.

실 험

시약. 블렌드막 제조시 사용된 PVA는 Wako사의 시약을 구입하여 별다른 여과 과정 없이 사용하였고, 돼지의 표피에서 추출한 300 bloom의 GEL은 Aldrich사의 제품을 역시 정제 없이 그대로 사용하였다. 가교반응에 사용한 glutaraldehyde나 H₂SO₄, Na₂SO₄ 등의 시약은 Junsei사의 특급 시약을 정제하지 않고 사용하였다. 전자현미경 분석 시 시편의 착색제로 사용한 amaranth는 동경화성사의 시약을 구입하여 5% 수용액 상으로 사용하였다.

PVA/Gelatin 블렌드막의 제조 Casting solution은 PVA 수용액에 GEL을 20~30 wt%를 혼합하여 제조하였으며, 전체 고분자농도는 5%가 되도록 조정하였다. 자체 제작한 전장 인가장치(Figure 2)를 오븐 내에 설치하고 30 °C에서 48시간 동안 용매를 서서히 증발시켜가며 제막하였다. 제막 중 Kortronix사 고전장 인가장치를 이용하여 3~10 kV의 전압을 가해주었다.

블렌드막의 가교 및 열처리. 가교액은 glutaraldehyde(0.1 wt%), H₂SO₄(1.0 wt%), Na₂SO₄(20.0 wt%)를 증류수에 용해하여 제조하였다. 완전히 건조된 블렌드막을 제조된 가교액에 1~16시간 동안 상온에서 침지시켜 가교반응을 행하였다. 또한 제조된 블렌드막을 80 °C 이상의 온도에서 시간(1, 3, 5, 10, 20, 30분)을 변화시키며 열처리하였다.

블렌드막의 특성분석. 전장에 의한 블렌드막의 모폴로지 변화를 살펴보기 위하여 SEM(JEOL, JSM 5400)을 이용하여 블렌드막의 단면을 관찰하였다. 이때 블렌드막은 5%의 amaranth 수용액

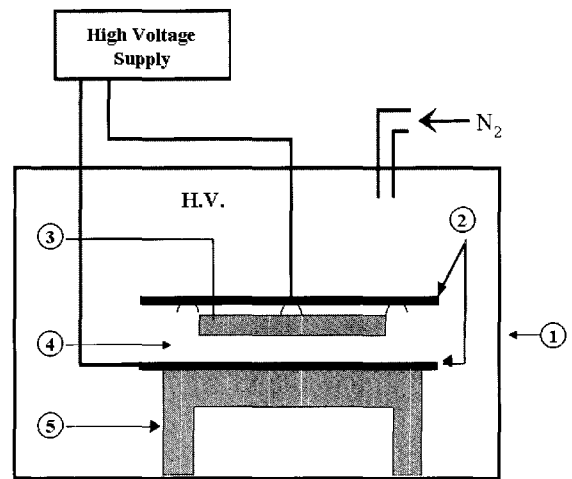


Figure 2. Apparatus for membrane preparation under an electric field. ① drying oven, ② copper plate, ③ casting solution, ④ glass mold, ⑤ horizontal plate H. V: high voltage.

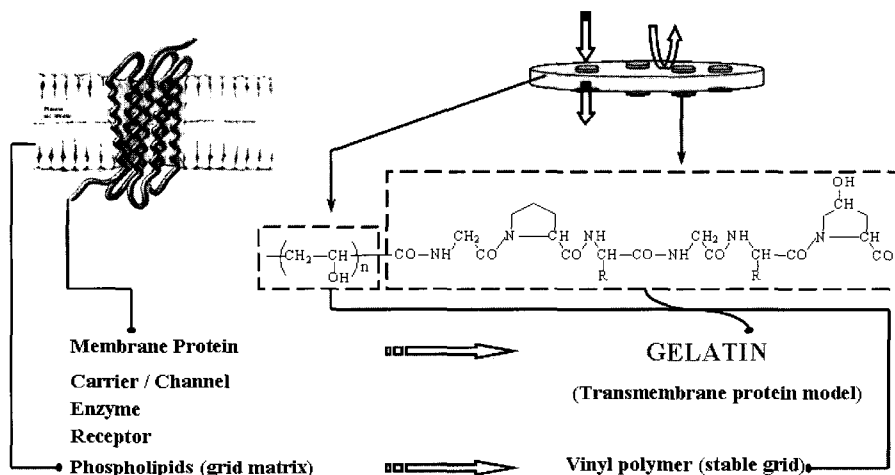


Figure 1. Design of synthetic membrane model system to mimic the function of biomembrane.

으로 착색 후 관찰에 사용하였다. 막중 PVA 매트릭스의 결정화도를 관찰하기 위해 WAXD(Rikaku, D/Max-1200)를 측정하였다. 또한 블렌드막의 열적 특성을 알아보기 위해 시차주사열량계(Du Pont, 910 DSC)를 사용하여 질소 기류하에서 측정하였다. 측정 온도 범위는 40~250 °C, 승온속도는 10 °C/min로 하였다.

팽윤거동. 완전히 건조된 막 시료의 무게를 먼저 측정하고 이 시료를 36.5 °C의 incubator에서 증류수와 0.02 N NaOH 수용액 그리고 완충용액에 각각의 블렌드막을 침지하여 평형에 도달된 후, 막표면의 물기를 제거하고 습윤상태에서 무게를 측정하였다. 물에 대한 팽윤실험은 1시간마다, NaOH 수용액에 대해서는 매 10분마다 무게를 측정하였다. 팽윤도(D_s)는 다음 식에 의해 계산하였다.

$$D_s = (W_m - D_m) / D_m \times 100 \quad (1)$$

여기서 D_m 은 건조막의 무게이며, W_m 은 팽윤막의 무게이다.

결과 및 토론

PVA/GEL 블렌드막의 모폴로지. Figure 3은 PVA/GEL(70/30) 블렌드막의 파단면을 SEM으로 관찰한 결과이다. 제막 중 전장을 걸어 주지 않은 (a)막의 경우 구형의 GEL domain(GEL rich phase)이 막 전체에 고르게 분산되어 나타나고 있는데 반해, 8 kV의 전장을 인가하며 제막한 (b)막의 경우는 전장이 인가된 방향으로 연신·배향 되어있는 것을 관찰할 수 있었다.

SEM 측정결과에서 보여주는 블렌드막 중에 존재하는 GEL domain의 전장에 의한 변형은 계면장력의 감소에 기인하는 Maxwell의 전기유화 이론으로 설명할 수 있다.¹⁷⁻²⁰

Domain을 변형시키는 힘(f_n)은 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$f_n = \frac{1}{2} \left(\epsilon_2 \left(\frac{d\psi_2}{dx} \right)_{x=0}^2 - \epsilon_1 \left(\frac{d\psi_1}{dx} \right)_{x=0}^2 \right) \quad (2)$$

여기서, ϵ 는 각 상에서의 용매의 유전율, ψ_i 는 각 상의 포텐셜, x 는 각 상의 계면간 거리를 나타낸다. 매트릭스로 존재하는 성분 2에 대해 2성분계에 대하여, 표면에서의 이온흡착이 없다면 식 (2)는

$$\psi_1 = \psi_2 \quad (3)$$

$$\kappa_1 \left(\frac{d\psi_1}{dx} \right) = \kappa_2 \left(\frac{d\psi_2}{dx} \right) \quad (4)$$

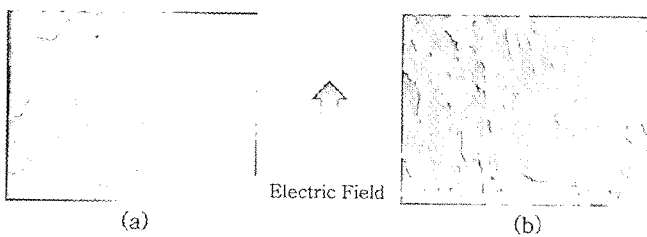


Figure 3. SEM image of PVA/GEL(70/30) blend membrane (cross-section) (a) 0 V and (b) 8 kV (↑: direction of electric field).

이 된다. 여기서 κ_i 는 각 상의 비전도도를 나타낸다. (2)~(4)식을 연계·해석하면 다음과 같은 3가지 경우를 생각 할 수 있다.

$$\frac{\kappa_1}{\sqrt{\epsilon_1}} > \frac{\kappa_2}{\sqrt{\epsilon_2}} \text{ 이면, } f_n > 0 \quad (5)$$

$$\frac{\kappa_1}{\sqrt{\epsilon_1}} = \frac{\kappa_2}{\sqrt{\epsilon_2}} \text{ 이면, } f_n = 0 \quad (6)$$

$$\frac{\kappa_1}{\sqrt{\epsilon_1}} < \frac{\kappa_2}{\sqrt{\epsilon_2}} \text{ 이면, } f_n < 0 \quad (7)$$

본 연구에서의 제막시 조건을 고려하면 $\epsilon_1 = \epsilon_2$, $\kappa_1 > \kappa_2$, 즉 $f_n > 0$ (식 (5))가 되어 막 중의 분산상인 GEL domain이 Figure 4에 모식적으로 나타낸 바와 같이 전장 인가방향으로 연신하게 되는 것으로 생각된다.

제막시 전장인가에 의한 막의 결정화도의 변화를 알아보기 위해 측정된 WAXD 측정결과를 Figure 5에 나타냈다. 인가된 전장의 세기가 증가함에 따라 PVA의 결정화 특성 피크($2\theta=20^\circ$)의 강도가 증가하는 것을 관찰하였다. 이는 SEM 관찰 결과에서도 알 수 있듯이 전장인가에 의해 GEL domain이 연신 배향되어 막의 결정화도가 증가한 것으로 생각된다. 또한 고전장 인가시 발생한 열에

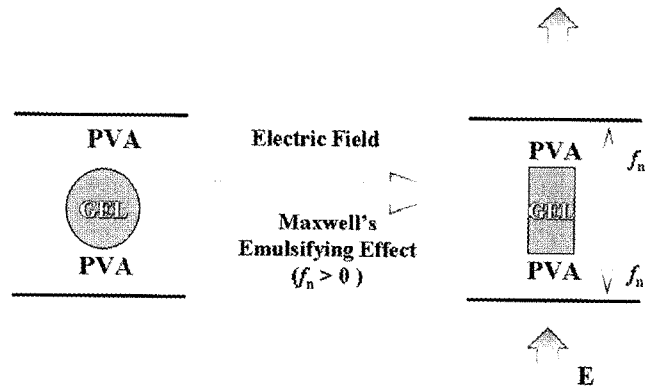


Figure 4. Schematic diagram of micro-phase deformation of polymer blend on applied electric field.

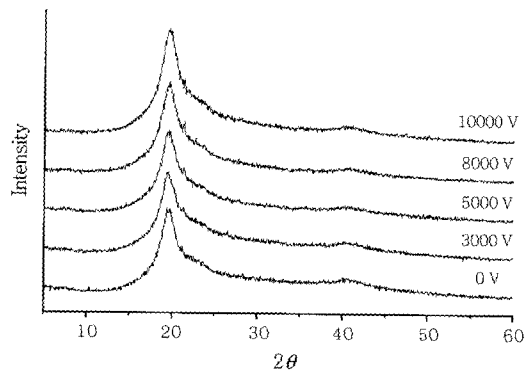


Figure 5. The effect of electric field strength on wide angle X-ray diffraction patterns of PVA/GEL(80/20) blend membranes.

의한 열처리 효과와 제막시 mold 위·아래에 설치한 구리극판에 의한 용매증발에 대한 차폐효과가 발생하여 용매증발 속도가 감소한 것도 결정화도의 증가에 어느 정도 영향을 미쳤을 것으로 보인다.

Figure 6에 10 kV의 전장하에서 제조한 블렌드막의 GEL 함량비에 따른 DSC 측정 결과를 나타냈다. 100 °C 부근에서 나타나는 흡수거동은 용매인 증류수의 증발에 의한 것으로 생각되며, 약 210 °C 부근에서 나타나는 흡수거동은 PVA의 melting과 GEL의 변성에 의한 것으로 생각된다. Figure 7에 블렌드막의 total enthalpy (ΔH) 값을 나타냈는데, 점선은 additivity rule에 의해 계산된 이론값(ΔH)이다. Additivity rule을 사용한 계산은 아래식으로 하였다.

$$\Delta H_t = \alpha \Delta H_{GEL} + (1 - \alpha) \Delta H_{PVA} \quad (8)$$

여기서 ΔH_{PVA} 는 PVA의 용융시 enthalpy, ΔH_{GEL} 는 GEL이 변성

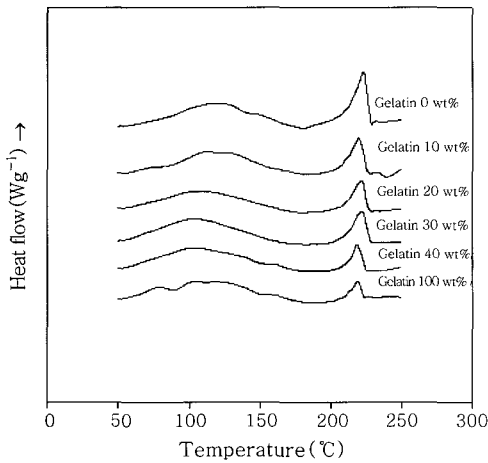


Figure 6. DSC thermograms of PVA/GEL blend membranes prepared under a 10 kV electric field.

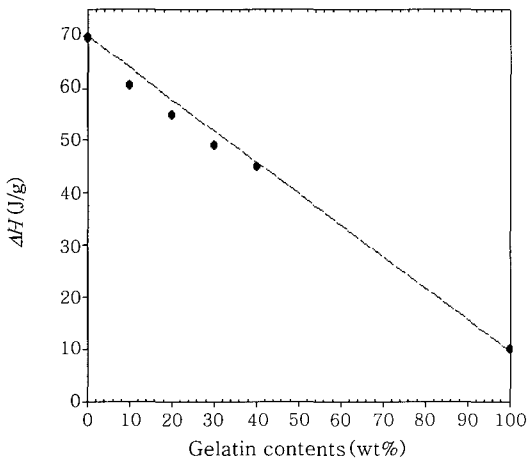


Figure 7. Total enthalpy (ΔH) for PVA/GEL blend membranes as a function of GEL contents(dashed line : theoretical value (ΔH)).

할 때의 enthalpy, 그리고 α 는 막중 GEL의 함량비이다. 측정된 total enthalpy (ΔH) 값들이 이론값(ΔH)에 비해 아래쪽으로 shift 되어 나타나는데, 이는 전장인가로 인한 GEL domain의 연신 배향과 결정화도의 증가로 두 조성간의 수소결합과 같은 분자간 상호작용이 억제되었기 때문인 것으로 생각된다.

PVA/GEL 블렌드막의 팽윤거동. 제막시 인가된 전장이 블렌드막의 팽윤거동에 미치는 영향을 관찰하여 그 결과를 Figure 8에 도시하였다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 전장의 강도가 증가함에 따라 수팽윤도가 감소함을 알 수 있었다. 이는 WAXD 측정 결과에서도 설명한 바와 같이 전장인가에 의해 막의 결정화도가 증가하였기 때문인 것으로 생각된다.

일반적으로 생체막에서 외부와의 물질수송이나 정보전달 등의 역할을 담당하는 막단백질과는 달리 인지질의 경우 flip-flop 거동을 보이면서 유동성을 보이기도 하지만, 기존의 형상을 유지하고 있다.^{10,21,22}

따라서 본 연구에서 생체막에서의 인지질의 모델로 사용한 PVA 역시 블렌드막 중에서 GEL domain을 고정하며 안정한 매트릭스로 존재하여야 한다. PVA 매트릭스를 안정화시키기 위하여, 본 실험

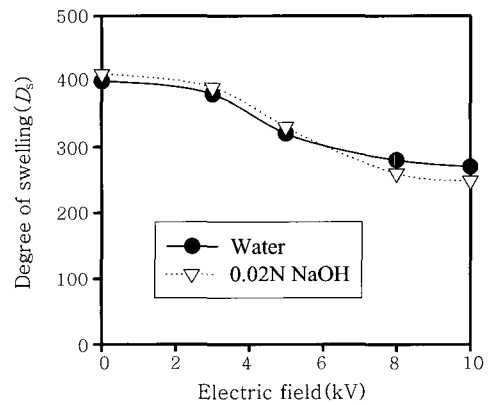


Figure 8. Influence of the applied electric field on the degree of swelling for PVA/GEL (70/30) blend membranes immersed in water and 0.02 N NaOH solution.

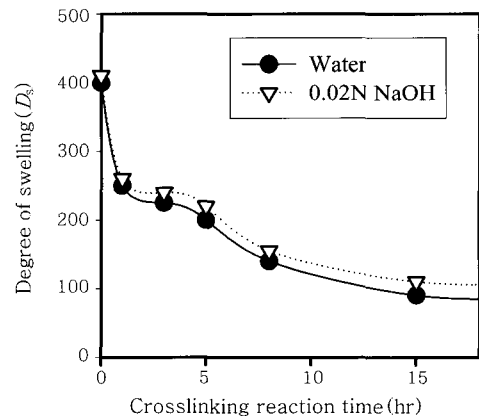


Figure 9. Influence of the crosslinking reaction time on the degree of swelling of PVA/GEL (70/30) blend membranes immersed in water and 0.02 N NaOH solution.

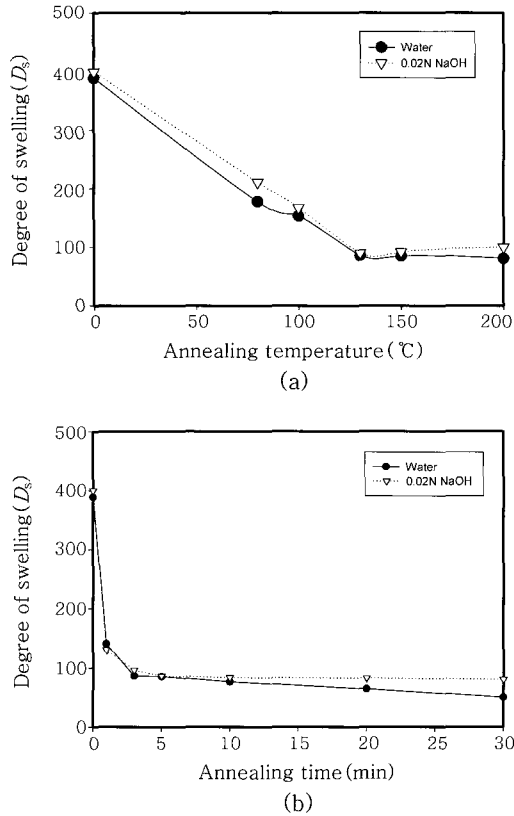


Figure 10. Influence of the annealing temperature(a) and time(b) on the degree of swelling of PVA/GEL (70/30) blend membranes immersed in water and 0.02 N NaOH solution.

에서는 두 가지의 방법을 취하였다. Glutaraldehyde를 가교제로 이용하여 PVA를 가교시키는 방법과 열처리를 통하여 PVA의 결정화도를 높여주는 방법을 사용하였다.

Figure 9는 glutaraldehyde 가교 용액으로 가교반응시킨 블렌드막의 가교반응 시간에 대한 팽윤거동을 도시한 그림이다. 가교반응 시간이 증가할수록 수팽윤도가 감소하고, 약 10시간 이후에는 거의 일정하게 되는 것을 알 수 있었다.

Figure 10에 PVA/GEL 블렌드막의 열처리 온도(a)와 시간(b)에 따른 팽윤거동을 나타냈다. 열처리 온도나 시간이 증가함에 따라 수팽윤도가 감소하는 경향을 나타냈으며 150 °C, 5분 이상에서 거의 평형상태에 도달함을 관찰할 수 있었다. 또한 물에서보다 0.02 N NaOH에서 수팽윤도 값이 약간 크게 나타나고 있는데, 이는 가교반응과 열처리로 인해 상대적으로 치밀해진 PVA 매트릭스의 영향보다는 GEL domain 영역에서 기인한 것으로 추측된다.

결 론

생체 적합성이 우수한 gelatin(GEL)과 기계적 물성이 뛰어난 poly(vinyl alcohol) (PVA)로 이루어진 블렌드막을 3~10 kV의 고전장하에서 용액캐스팅법에 의해 제조하였다. 제조된 블렌드막

의 과단면을 SEM을 이용하여 분석한 결과, 막중의 GEL domain이 전장인가 방향으로 연신·배향되어 있음을 확인하였다. 이는 제막 중 상분리된 두 상의 계면장력 감소에 기인한 Maxwell의 정전분산 효과에 의한 것으로 해석하였다. 또한 glutaraldehyde를 가교제로 이용하여 PVA를 가교시키는 방법과 열처리를 통하여 PVA의 결정화도를 높여주는 방법을 사용하여, 막 중에 안정한 PVA 매트릭스가 형성되었음을 WAXD나 팽윤거동 관찰을 통해 확인할 수 있었다.

PVA/GEL 블렌드막 중의 PVA는 생체막에서의 인지질과 같이 GEL domain을 안정하게 고정시키는 매트릭스로 존재하게 되며, GEL은 막단백질과 같이 conformation 변화에 의해 용질 투과를 제어할 수 있을 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

1. R. Kesting, *Synthetic Polymer Membranes*, McGraw-Hill, NY, p 114 (1997).
2. H. K. Lonsdale, *J. Membrane Sci.*, **10**, 81 (1982).
3. K. Scott, R. Hughes, *Industrial Membrane Separation Technology*, Chapman & Hall, UK, p. 87 (1996).
4. N. Nakabayashi, *Membrane*, **2**, 353 (1977).
5. K. Inagaki, *Sen-i Gakkaishi*, **39**, 405 (1983).
6. J. H. B. Bridge and J. B. Bassingthwaight, *Science*, **219**, 178 (1983).
7. J. P. Behr and J. M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 6108 (1973).
8. K. Maruyama, H. Tsukube, and T. Araki, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 3246 (1980).
9. P. J. Läuger, *J. Membrane Biol.*, **57**, 163 (1980).
10. S. J. Singer and G. L. Nicolson, *Science*, **175**, 720 (1972).
11. W. R. Penrose, R. Zang, and D. K. Oxender, *J. Biol. Chem.*, **245**, 1432 (1970).
12. S. Higuchi, T. Mozawa, M. Maeda, and S. Inoue, *Macromolecules*, **19**, 2263 (1986).
13. A. M. Liguori, *J. Membrane Sci.*, **3**, 357 (1978).
14. E. Pefferkorn, A. Schmitt, and R. Varogui, *Biopolymers*, **21**, 1451 (1982).
15. H. F. Mark, *Encyclopedia of Polymer Sci. & Tech.*, John Wiley & Sons, Inc., NY, vol. 7, p. 446 (1967).
16. T. Miyata, *Membrane*, **10**, 268 (1985).
17. G. Venugopal, S. Krause, and G. E. Wnek, *J. Polym. Sci.: Part C: Polym. Lett.*, **27**, 497 (1989).
18. G. Venugopal, S. Krause, and G. E. Wnek, *Polym. Prepr.*, **31**, 377 (1990).
19. G. Venugopal, S. Krause, and G. E. Wnek, *Macromol.*, **24**, 6879 (1991).
20. T. Hori, H. Nawa, Y. Igarashi, and Y. Nakamura, *Kobunshi Ronbunshu*, **47**, 371 (1990).
21. D. Marsh, *Biochem. J.*, **345**, 315 (1996).
22. E. Gross and J. Meihenhofer, *The Peptides*, Acad. Pre., NY, vol. 4 (1981).