

Poly(2-Hydroxyethylmethacrylate)를 포함한 공중합체 수화겔막에 대한 알코올용질의 투과특성

박유미 · 김은식* · 성용길 †
동아대학교 자연과학대학 화학과
*부산대학교 자연과학대학 화학과
**동국대학교 이과대학 화학과
(1989. 9. 22 접수)

Transport Characteristics of Alcohol 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 602-103, Korea
*Department of Chemistry, College of Nature Science, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

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

(Received September 22, 1989)

요 약. 용매 존재하에서 2-hydroxyethylmethacrylate와 acrylamide, N,N-dimethylacrylamide 및 methylmethacrylate를 함량에 따라 3종류의 공중합체 수화겔막을 제조한 다음 이들 막에 대한 알코올용질의 투과 및 분배계수를 측정하였으며, 이 측정값들을 이용하여 용질의 투과 메카니즘을 논의하였다. 수화겔막에서 유기용질의 투과는 물로 채워진 영역을 통하여 일어나며, 유기용질의 투과계수는 그 분자의 크기에 주로 의존하였다. 그러나 수화겔막 내에 존재하는 물의 함량이 낮아지면 막에 대한 용질의 용해도가 점차 중요해짐을 또한 알 수 있었다. 분배계수의 측정 결과에 의하면 수화겔막에서의 용질의 분배는 주로 막과 용질사이에 존재하는 소수성 상호작용에 의해 조절되었다. 그리고 수화겔막에 유기용질의 확산은 전적으로 빙자리에 의존하며, 물분자와 용질 사이에 극성-편극성 및 수소결합도 부분적으로 영향을 미치나 그 정도가 아주 미약함을 확인하였다.

ABSTRACT. Three kinds of hydrogel membranes were prepared by the copolymerization of 2-hydroxyethylmethacrylate (HEMA) with acrylamide, N, N-dimethylamide and methylmethacrylate in the presence of solvent and crosslinker respectively. The equilibrium water content, relative permeability and partition coefficient of the membranes for alcohol solutes were measured. It has been found that the permeation of organic solute occurs through the water-filled regions in the hydrogel membrane, and that the permeability coefficient of organic solute depends on the molecular size. But the permeability of organic solute was controlled by the interaction of solute-membrane at the low water content. By the partition data, it has been shown that the partition of solute is only controlled by hydrophobic interaction between solute and membrane. The diffusion coefficient data were interpreted on the basis of water-solute interaction. It has been found that the diffusion of organic solute is determined by the free volume of water in the membrane, and that hardly depends on polarity-polarizability and hydrogen bonding ability between water and solute.

서 론

수화겔막 속에서 용질의 수송현상은 혈액투석막, 약품 유출속도 조절막 그리고 콘택트렌즈 등에서의 현실적인 응용성으로 해서 많이 연구되고 있다. Poly(2-hydroxyethylmethacrylate) p(HEMA)는 널리 연구되고 있는 합성 수화겔 중의 하나이며, p(HEMA) 수화겔막에서 용질의 투과는 많은 연구자들에 의해서 이미 논의 되어왔다^{1,2}.

Ratner와 Miller³은 p(HEMA) 수화겔막에서 urea, NaCl, glycine 그리고 glucose의 투과를 연구한 후 urea의 특이한 투과성은 수화겔과 용질 사이의 특별한 친화력에 기인하며, urea와 NaCl의 확산은 순수한 용액과 비슷한 환경으로 되어 있는 겔 내부의 물 영역을 통해서 일어난다고 하였다. Lee 등⁴은 p(HEMA) 막에서 아미드류의 투과를 가교제함량 변화에 대해 조사하였으며 가교제함량이 높은 막은 미세공막으로 그리고 가교제함량이 낮은 막은 분배막으로 작용함을 지적하였다. 또한 분배 막에서 urea의 특이한 투과성은 막과 용질사이의 수소결합 때문에 일어난다고 하였다. Wisnieski 등^{5,6}은 p(HEMA) 막에서 친수성 용질의 투과는 수화겔 중의 "bulk water" 영역을 통해서 일어나나, 소수성 용질의 투과는 높은 물함량에서는 미세공 메카니즘에 의존하고 낮은 물함량에서는 분배 메카니즘에 의존함을 밝히고 있다. Kim 등^{7,8}은 선택된 소수성 단량체를 포함한 HEMA 공중합막을 이용하여 막의 물함량과 확산계수 사이의 관계를 논의하였으며 비교적 물함량이 높은 막에서 용질의 확산은 용질에 의한

물구조 파괴 효과가 클수록 커짐을 밝혔다.

본 연구의 목적은 막과 투과용질 사이의 상호작용을 그리고 용질확산에 미치는 수화겔막 내의 물의 역할을 밝힌다음 수화겔막에서 용질의 투과 메카니즘을 논의하는데 있다. 이러한 목적을 위해서 본 실험에서는 용질의 분배 및 투과계수가 수화겔막의 화학적 성분변화에 따라 어떻게 변화하는지를 조사하였다. 수화겔막으로는 친수/소수성 공중합 HEMA 수화겔막이 이용되었으며 선택된 친수성 단량체로는 AAm(acrylamide), DMAAm(dimethylacrylamide)이며, 소수성 단량체로는 MMA(methylmethacrylate)이다.

실 험

시 약. 2-Hydroxyethylmethacrylate(HEMA), N,N-dimethylacrylamide(DMAAm), ethyleneglycol dimethacrylate(EGDMA) (○상 Fluka제) 및 methylmethacrylate(MMA) (Wako제)는 5% NaOH 수용액에서의 수세 그리고 CaCl₂에서 건조과정을 거친 후 사용하였으며 그 외의 모든 시약은 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 혼합물을 부은 다음 상온에서 48시간 중합시켜 수화겔막을 제조하였다. 중류수 속에서 겔을 완전히 팽윤시킨 후 유리판을 제거하여 막을 얻었으며, 얻어진 수화겔막은 평형에 도달될 때 까지 최소한 2주 동안

Table 1. The composition of polymerization mixture for membranes

Membrane Name	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	—	—	—	—	—	—	—	—
DMAA(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) + EtOH(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

증류수를 갈아 가면서 정치한 후 사용하였다. 막의 두께는 두께 측정장치(일본, Saginamiya BGH-3)를 이용하여 측정하였으며, 수화된 막의 평균 두께는 0.04 cm였다.

투과. 용질 투과에는 동일한 부피의 두 개의 격실로 되어있는 유리투과장치가 이용되었다(투과 면적=14 cm², 부피=190 cm³). 먼저 격실과 격실 사이에 막을 장치하고 난 다음 한 격실에는 증류수를 그리고 다른 격실에는 유기용질의 수용액을 넣었다. 그리고 일정시간마다 투과한 용질의 양을 differential refractometer (시차굴절계) (일본, Atago DD-5)로 측정하여 용질들의 막 투과속도를 구하였으며, 이 때 투과에 미치는 경계층 효과를 제거하기 위하여 자석젓게를 사용하여 두 격실의 용액을 교반하였다. 용질의 투과계수, P는 아래식을 이용하여 구사하였다.

$$\ln \left(\frac{(2C_t/C_o) - 1}{PA/L(1/V_i + 1/V_s)} \right) t = - \quad (1)$$

여기서 C_t , C_o , A , L 및 V 는 각각 시간 t 에서 농도, 시간 0에서 농도, 양쪽 용액에 노출되어 있는 막의 표면적, 막의 두께 그리고 격실의 부피이다. 투과계수, P 는 $\ln(C_2 C_t/C_o)^{-1}$ 을 얻어지는 기울기로부터 구할 수 있다. 투과 용질의 초기 농도는 25 ml/l이다.

분배계수. 분배계수(K_D)는 평형상태에서 용액상에 녹아있는 용질의 농도와 막내부에 녹아 들어간 용질의 농도 비이다. 그러므로 K_D 는 아래와 같이 정의된다¹⁰.

$$K_D = \frac{(C_o - C_t) V_s / V_M}{C_t} \quad (2)$$

여기서 C_o 는 외부용액의 최초 농도를, C_t 는 흡착이 이루어진 후의 외부용액 농도를 의미하며, V_s 와 V_M 는 각각 용액의 부피 그리고 막의 부피이다. 분배계수는 아래와 같은 방법으로 측정하였다. 먼저 용액(C_o) 7.5 ml를 피펫으로 취하여 25 ml 삼각 플라스크에 넣은 다음 표면에 묻어있는 물이 거름종이로 잘 제거된 수화겔막(약 0.72 cm)을 용기내에 담구었다. 이 때 용액의 농도는 25 ml/l이며 용기는 시료 용액의 중발을 방지하기 위해 용기를 파라필름으로 여러 겹 둘러싸 완전히 밀폐하였다. 수화겔막과 외부 용액

사이에 완전히 평형을 얻기 위해서 밀폐된 용기를 20°C에서 3일간 방치하였으며, 평형이 이루어진 외부용액 농도(C_t)는 시차 굴절계를 측정하였다.

결과 및 토의

물로서 팽윤되어 있는 막 내의 고분자쇄와 투과 용질 사이의 결합을 조사하기 위하여 친수성 정도를 달리하는 두 종류의 고분자막(A, D)에 대한 수용성 알코올류의 분배계수를 조사하였으며 이를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에 의하면 1-butanol을 제외한 알코올의 분배계수는 막의 물함량에 의존함을 알 수 있다. 그리고 막 내의 comonomer 함량과 막의 물함량 사이에 관계(Fig. 2)에 의하면 A, D막의 물함량 증가는 막의 종류에 무관함을 알 수 있다. 투과 용질의 분배계수가 막의 화학적 성분에 의존하지 않고 막의 물함량에만 의존한다는 실험적 사실로 보아 수화겔막에서 막과 용질사이에 친수성 결합이 존재하지 않음을 알 수 있다. 한편 1-butanol의 분배계수는 다른 수용성 알코올과는 달리 막의 종류에 의존하며 1차 아미드기가 comonomer로서 공중합되어 있는 A막보다는 3차 아미드기가 comonomer로서 공중합되어 있는 D막에 대해 더 높은 분배 경향을 보이고 있다. 그러므로 물로 팽윤되었는 막에서 고분자쇄와 용질 사이에는 친수성 결합 보다는 소수성 상호작용이 주로 일어나며, 수화겔막에서 용질의 분배계수는 소

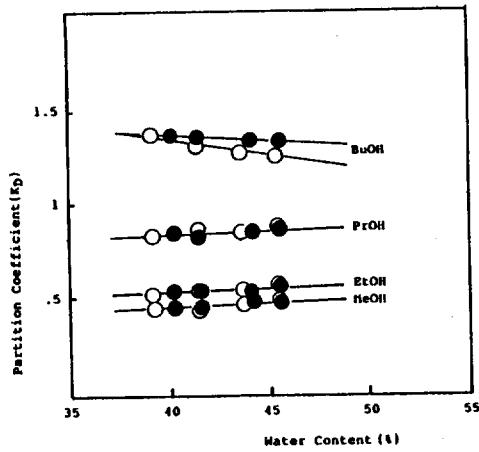


Fig. 1. The partition coefficient of alcohol on water contents of membranes; A membrane (O), D membrane (●).

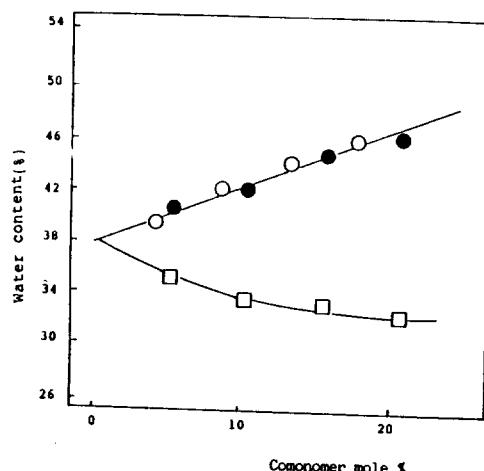
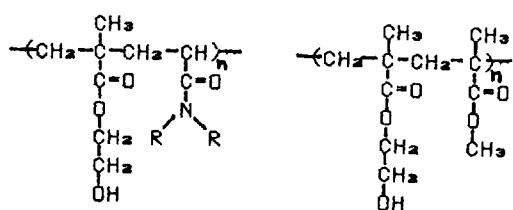


Fig. 2. Dependence of water contents on comonomer mole % of polymerization mixture; A membrane (○), I) membrane (●), M membrane (□).

수성 상호작용에 전적으로 의존함을 알 수 있다. 이는 막에 결합되어 있는 친수성기들은 막 내의 물과 안정화함으로서 투과 용질과는 직접적인 접촉을 하지 못하기 때문에 일어나는 것으로 생각된다. 실험에 이용된 3개의 고분자의 화학 구조는 다음과 같다.



I. $\text{R} = -\text{H}$; p(HEMA-co-AAm) : A II. p(HEMA-co-MMA) : M

= $-\text{CH}_3$; p(HEMA-co-DMAAm) : D

한편, A막에서 수용성 알코올류의 분배계수를 탄소수에 대하여 도시한 다음 Fig. 3에 나타내었다. 용질의 분배계수는 탄소수가 증가할수록, 용질의 극성이 낮을수록 더 높아짐을 알 수 있다. 노르말 알코올에 비해 가지달린 알코올들의 낮은 분배 경향은 선형의 탄화수소쇄가 가지화됨으로 해서 막과 용질 사이의 분자간력이 감소되기 때문에 일어남을 알 수 있다. 그러므로 용질의 분배계수는 막과 용질 사이의 소수성 상호작용 정도에 주로 의존함을 확실히 알 수 있다. 수화겔막에서 막과 용질 사이에

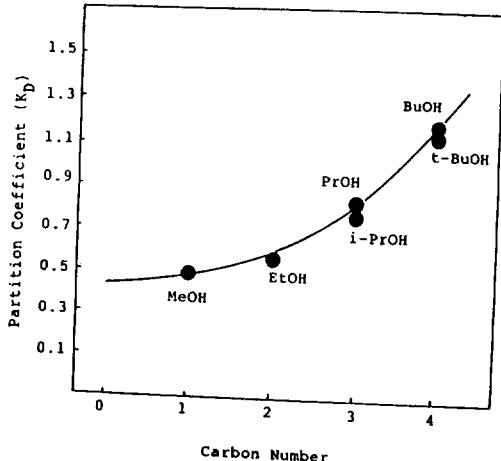


Fig. 3. Dependence of partition coefficient on the number of carbon at the A15 membrane.

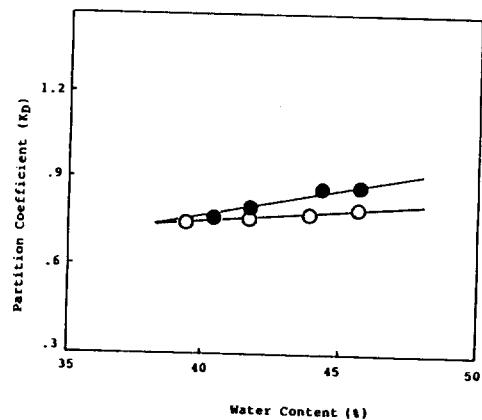


Fig. 4. The partition coefficient of aqueous acetic acid on water contents of membranes; A membrane (○), D membrane (●).

친수성 결합에 대한 가능성을 좀 더 깊이 확인하기 위하여 알코올에 비해 수소결합 능력이 훨씬 큰 초산의 분배계수를 조사하였으며 이를 Fig. 4에 나타내었다. 초산의 분배계수가 막의 물함량이 증가함에 따라 두 개의 선으로 나누어짐으로 보아 막과 용질 사이에 어떤 친화력이 작용함을 알 수 있다. 그러나 A막에 비해 D막에서 초산의 더 높은 분배 경향은 수화겔막에서 막과 용질 사이에는 수소결합이 작용하지 않음을 확실하게 알 수 있다.

Fig. 5에 (식 1)로부터 계산된 알코올류의 투과 계수와 막의 물함량 사이의 관계를 도시하였다. 막의

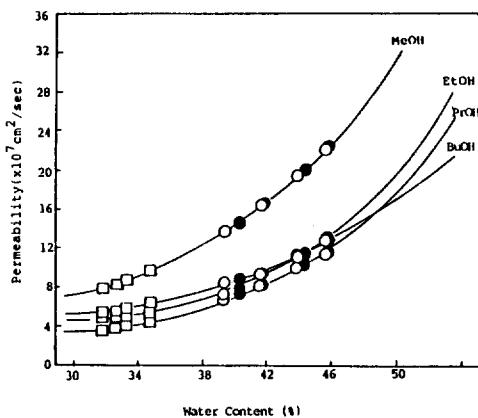


Fig. 5. The permeability of alcohol series on water contents of membranes; A membrane (O), D membrane (●), M membrane (□).

물함량과 투과속도의 관계는 동일 종류의 막에서 실험된 것이 아니라 친수성, 소수성 그리고 수소결합성을 달리하는 세 종류의 서로 다른 고분자막에서 실험된 것이다. 이처럼 화학적 성분을 달리하는 세 종류의 고분자 막이 용질투과에 이용되었기 때문에 막의 물함량 증가에 따른 용질 투과속도의 증가는 막의 종류에 따라 그리고 사용된 용질에 따라 다를 것으로 생각된다^{4,11}. 그러나 용질의 투과속도는 막의 화학적 성분에 무관하게 막의 물함량이 증가함에 따라 증가하며 단일 선으로 나타난다. 그러므로 수화겔막 내에서 용질의 투과는 물로 채워진 영역을 통해서 일어나며 용질투과에 대한 수화겔막의 특성은 전적으로 물함량에만 의존함을 알 수 있다.

38% 이상의 물함량을 보이는 두 수화겔막은 수소결합성을 각기 달리하는 다른 comonomer로 만들어졌다. 그럼에도 불구하고 용질투과는 막의 물함량이 증가함에 따라 증가하며 막의 종류에 무관하게 단일 선으로 나타난다. 더우기 사용된 용질 중에서 수소결합성이 가장 큰 methanol의 투과 역시 물함량에만 의존하며, 막과 결합한다는 증거를 얻을 수 없다. 그러므로 수화겔막에서 용질의 투과에 막 내의 존재하는 친수성기들이 기여하지 못함을 알 수 있다. 이는 막 내의 친수성기와 용질 사이에는 수소결합과 같은 친수성 결합이 작용하지 않는다는 앞의 분배 실험결과와 잘 일치한다. 이러한 현상은 수용액 속에서 겔-용질 사이에는 수소결합이 거의 작용하지 않으며 그리고 모델 웹타이드기들 사이에 수소결합

정도는 아주 작다는 지금까지의 알려진 실험적 사실에 비추어 보아도, 수화겔막에서 용질의 투과 및 분배는 수소결합에 거의 영향을 받지 않는다는 앞의 실험은 타당한 것으로 생각된다^{12,13}. 이는 수화겔막 내에서는 용질의 투과는 막과 용질 사이의 친수성 결합에 의존하며, 그리고 다른 용질에 비해 urea의 독특한 투과는 막과 용질 사이의 수소결합에 의존한다는 지금까지의 알려진^{*} 실험적 사실과는 아주 다름을 알 수 있다^{4,11}.

낮은 물함량에서 용질 투과의 순서는 methanol>butanol>ethanol>propanol이나 막의 물함량이 증가함에 따라 알코올 용질들의 투과속도는 methanol>ethanol>propanol>butanol의 순으로 점차 바뀌어 분자량 크기 순서와 같게 된다. 그러므로 물함량이 높은 막에서 용질투과는 미세공 메카니즘에 의해서 일어남을 알 수 있다. 그러나 물함량이 낮은 막에서는 분자량이 큰 butanol이 ethanol 그리고 propanol에 비해 더 빠른 투과를 보인다. 즉 낮은 물함량에서 용질 투과에는 막과 용질 사이의 결합이 중요하게 작용함을 알 수 있으며 소수성 상호작용이 우세하게 작용함을 알 수 있다. 그러므로 높은 물함량에서의 용질 투과는 미세공 메카니즘에 그리고 낮은 물함량에서의 용질 투과는 분배 메카니즘에 따르며 분배는 주로 소수성결합에 의존하는 것으로 생각된다.

수화겔막 속에서 용질들의 확산식은 아래와 같다.

$$D = D_0 \exp(E_D/RT)$$

여기서 E_D 는 확산의 활성화에너지, D 는 preexponential term, R 은 기체상수 그리고 T 는 절대온도이다. 수화겔막에서 용질확산은 막내의 자유부피(미세공)를 통하여 일어나며, 확산의 활성화에너지는 고분자 응집에너지 밀도와 미세공 형성에너지에 의존한다고 하였다^{14~17}. 또한 용질 확산은 용질-물 사이의 수소결합에도 크게 의존한다고 하였다^{4,7,8}. 그러므로 동일 수화겔막에서 용질들의 확산을 논의하는 경우에 용질 확산의 활성화에너지는 미세공 형성 에너지와 용질-물 사이의 상호작용으로 보아도 좋을 것이며 다음 식에서 처럼 네 개의 항으로 나눌 수 있다.

$$\ln D = \ln D_0 + \text{pore term} + \text{hydrogen bonding term} \\ + \text{dipolar term}$$

Table 2. Diffusivity Of organic solutes in hydrogel membrane (A15)

Solutes	V/100 ^a	II ^b	α	β	In Dexp ^c	In Dcald.	In Dcald-In Dexp
Methylacetate	0.501	0.60	0.00	0.42	-13.39	-13.27	-0.13
Ethylacetate	0.661	0.55	0.00	0.45	-13.83	-13.69	-0.14
Acetone	0.540	0.71	0.08	0.48	-13.23	-13.35	+ 0.12
Methylethylketone	0.700	0.67	0.06	0.48	-13.70	-13.77	+ 0.07
Dimethylformamide	0.586	0.83	0.00	0.69	-13.66	-13.50	-0.16
Tetramethylurea	0.956	0.83	0.00	0.80	-14.27	-14.50	+ 0.23
Acetonitrile	0.307	0.75	0.19	0.31	-12.72	-12.67	-0.05
Dimethylsulfoxide	0.596	1.00	0.00	0.76	-13.64	-13.52	-0.12
Methanol	0.247	0.60	0.93	0.62	-12.42	-12.69	+ 0.27
Ethanol	0.409	0.54	0.83	0.77	-13.15	-13.18	+ 0.03
1-Propanol	0.571	0.52	0.78	0.87	-13.66	-13.64	-0.02
i-Propanol	0.571	0.48	0.76	0.95	-13.76	-13.69	-0.07
1-Butanol	0.733	0.47	0.79	0.88	-13.94	-14.07	+ 0.13
t-Butanol	0.733	0.41	0.68	1.01	-14.31	-14.15	-0.16
Water	-	1.09	1.17	0.18	-	-	-

^areference 20. ^breference 21. ^cdiffusivity coefficient; calculated from $P = K_D \times U$.

여기서 첫째 항은 용질 분자들의 투과에 필요한 적당한 미세공의 형성에 따른 자유에너지의 변화를 가르키며, 둘째항은 용매와 투과용질 그리고 막과 투과용질 사이의 수소결합이 자유에너지 변화에 미치는 영향을 의미하며, 마지막 세째 항은 자유에너지 변화에 기여하는 막-용질 그리고 물-용질 사이의 극성-편극성 효과를 의미한다. 한편 D_o 는 막표면의 화학적 성질 그리고 실험조건 등에 의존하는 상수이며 막에 따라 다르게 될 것이다.

먼저 분광용매화 변수로 불리우는 분자간 힘의 변수를 사용하여 용질의 확산을 표현하면 아래와 같다^{18,19}.

$$\ln D = \ln D_o + s\pi_1^* \pi_2^* + b\alpha_1 \beta_2 + c\alpha_2 \beta_1 + \text{pore term} \quad (3)$$

여기서 π^* 는 용매-용질 상호작용항인 용매의 극성을 α 는 수소 결합주제 산도를 β 는 용매의 수소결합받게 염기도를 의미하며 첨자 1,2는 물분자와 투과용질을 뜻한다. 물분자와 용질 사이에 일어나는 상호작용 이외에도 용질분자의 확산에 필요한 적당한 미세공 형성에 따른 자유에너지 변화를 고려하면

$$\ln D = \ln D_o + A(\delta) \bar{V}/100 + s\pi_1^* \pi_2^* + b\alpha_1 \beta_2 + c\alpha_2 \beta_1 \quad (4)$$

여기서 V 는 미세공의 크기를 결정하는 용질의 몰랄부피이며, δ 는 미세공 형성에 필요하는 용매 파라미터(Hildebrand 용해도 파라미터)로서 다른 파라미터와 유사한 값을 주기 위해서 100으로 나누었다. Table 2에 의하면 사용된 투과용질 분자의 α 값은 물분자의 α 값보다 작기 때문에 수화겔막 내에서 투과용질은 물분자에 대해 수소결합받게로서만 행동할 것이며 $C\alpha_2\beta_2=0$ 가 된다. 즉

$$\ln D = \ln D_o + A(\delta) \bar{V}/100 + s\pi_1^* \pi_2^* + b\alpha_1 \beta_2 \quad (5)$$

물분자들은 투과용질에 대해 일정하게 작용하므로 수화겔 막에서 용질 확산은 식 (6)으로 표현된다.

$$\ln D = \ln D_o + m \bar{V}/100 + s\pi^* + b\beta \quad (6)$$

위의 확산 관계식에 Table 2에 실려 있는 각 용질들의 확산계수와 용매 파라미터를 대입시켜서 m , s 그리고 b 값들을 구하였으며, A15막에 대한 확산 관계식은 아래와 같다.

$$\ln D = -12.00 - 2.55 \bar{V}/100 + 0.30\pi^* + 0.41\beta \quad (7)$$

식에 의해서 계산된 확산계수값과 실험에 의해서 구해진 확산계수사이의 관계를 Fig. 5에 실었으며 실험값과 계산값 사이에 좋은 직선관계가 성립함을

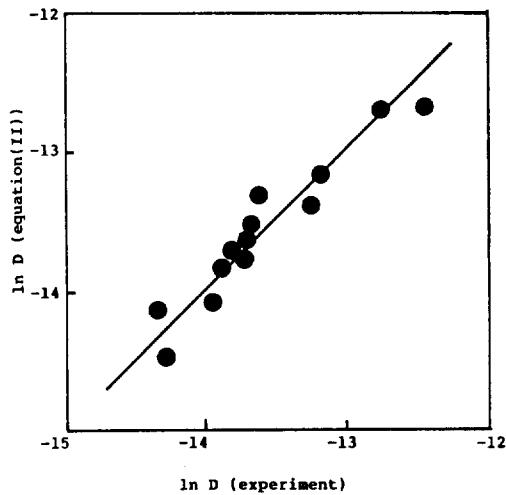


Fig. 6. Calculated values (equation(6)) versus experimental values of diffusivities ($\ln D$) of organic solvent in membrane (A15).

볼 수 있다. 윗 식은 넓은 범위의 π^* , α 및 β 값을 나타내는 유기용질들에 의해 구하여졌으므로 수화겔막 내에서 유기용질의 확산에 영향을 주는 가장 중요한 요인은 분자와 물랄 부피, V 임을 알 수 있다. 그리고 물분자와 용질 사이의 극성-편극성 결합 및 수소결합 또한 확산에 영향을 미치나 그 정도는 아주 미약함을 알 수 있다. 이는 비교적 높은 물함량의 수화겔막에서 용질의 투과는 분자 성질보다는 막의 물함량에 의존한다는 앞의 실험적 사실과 잘 일치함을 알 수 있다. 또한 식 (7)에 의하여 분자의 물랄 부피가 작을수록 용질의 확산 속도는 증가함을 볼 수 있으며 이는 이미 알려진 바와 같이 용질의 확산이 자유부피를 통해서 일어나기 때문이다^{14,15}. 이상의 실험적 사실로 보아 수화겔막에서 유기용질의 확산은 분자 크기와 같은 간단한 분자성질에 의해서 만족하게 설명될 수 있음을 알 수 있다.

본 연구는 한국이론물리 및 화학연구회의 후원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

인 용 문 현

- B. D. Ratner and I. F. Miller, *J. Polym. Sci.*, A-1,

- 10, 2425 (1972).
2. T. A. Jadwin, A. S. Hoffman, and W. R. Vieth, *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 1339 (1970).
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. Bioeng.*, **2**, 269 (1987).
5. S. Wisniewski and S. W. Kim, *J. Mem. Sci.*, **6**, 229 (1980).
6. S. Wisniewski and S. W. Kim "Water in Polymers" edited by S. P. Rowland, ACS symposium Series, pp.347-359 (1980).
7. S. C. Yoon and M. S. Jhon, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 3133 (1982).
8. W. G. Kim and M. S. Jhon, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **3**, 128 (1985).
9. D. J. Lyman, Annual Report, Contract NIH 70-2017, National Institute of Health (1971).
10. M. Y. Mah, Masters Thesis, University of Utah, (1972).
11. H. S. Koo and M. S. Jhon, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **1**, 138 (1980).
12. A. Hagland and N. V. B. Marsden, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **18**, 271 (1980).
13. I. M. Kolitz and J. S. Franzen, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3461 (1962).
14. H. Yasuda, C. E. Lamaze, and L. D. Ikenberry, *Makromol. Chem.*, **118**, 19 (1968).
15. H. Yasuda, C. E. Lamaze, and A. Peterlin, *J. Polym. Sci.*, a-2, **9**, 1117 (1971).
16. H. Yasuda, C. E. Lamaze, *Macromol. Sci-Phys.* **135**(1), 111 (1971).
17. H. Eyring, *J. Chem. Phys.*, **4**, 283 (1936).
18. M. J. Kamlet, M. H. Abraham, R. M. Doherty, and R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 464 (1984).
19. R. W. Taft, M. H. Abraham, R. M. Doherty, and M. J. Kamlet, *Nature*, **313**, 384 (1985).
20. G. L. Flynn, S. H. Yalkowsky, and J. J. Roseman, *J. Pharm. Sci.*, **63**, 479 (1974).
21. M. J. Kamlet, J. M. Abbound, M. H. Abraham, and R. W. Taft, *J. Org. Chem.*, **48**, 2877 (1983).