

## 전자빔 조사를 이용한 고분자량 혼성배열 폴리(비닐 알코올) 수화젤의 제조

김경식 · 이영재\* · 류원석\* · 노석균†

영남대학교 디스플레이화학공학부, \*영남대학교 섬유패션학부  
(2008년 7월 21일 접수, 2008년 9월 5일 수정, 2008년 9월 22일 채택)

### Preparation of High Molecular Weight Atactic Poly(vinyl alcohol) Hydrogel by Electron Beam Irradiation Technique

Kyungsik Kim, Young Jae Lee\*, Won Seok Lyoo\*, and Seok Kyun Noh†

School of Display and Chemical Engineering, Yeungnam University,  
214-1 Daedong, Gyeongsan, Gyeongbuk 712-749, Korea

\*Division of Advanced Organic Materials, School of Textiles, Yeungnam University,  
214-1 Daedong, Gyeongsan, Gyeongbuk 712-749, Korea

(Received July 21, 2008; Revised September 5, 2008; Accepted September 22, 2008)

**초록:** 고분자량 폴리(비닐 알코올) (poly(vinyl alcohol), PVA)에 전자빔(electron beam, EB)을 조사하여 상처치료용 드레싱으로 응용이 기대되는 수화젤을 성공적으로 제조하였다. 다양한 겔화율, 물에서의 팽윤도, 겔강도, 및 신도를 가지는 수화젤을 제조하기 위해 수평균 중합도( $P_n$ )가 1700과 4000인 두 종류의 PVA를 이용하였으며, PVA 수용액 농도와 EB 조사선량은 5~20%와 30~100 kGy의 범위로 각각 조절되었다. 제조된 PVA 수화젤의 겔화율과 겔강도는 PVA의 분자량과 수용액의 농도 및 EB 조사선량이 증가함에 따라 증가하였으나, 반면에, PVA 수화젤의 팽윤도와 신도는 감소하였다. PVA 수화젤의 가교밀도에 따른 열적특성과 결정성의 변화는 differential scanning calorimetry와 X-ray diffraction을 이용하여 분석되었다.

**Abstract:** High molecular weight poly(vinyl alcohol) (PVA) hydrogel to be expected as a candidate material for the wound-dressing was successfully prepared by electron beam (EB) irradiation. To produce PVA hydrogels with various gel fractions, degrees of swelling in water, gel strengths, and elongations, two different number-average degrees of polymerization [ $P_n$ s] of PVA were adapted such as 1700 and 4000, and the PVA solution concentration and irradiation dose of EB were controlled to range of 5~20% and 30~100 kGy, respectively. The gel fraction and strength of PVA hydrogel were increased with increasing molecular weight of PVA, solution concentration, and irradiation dose of EB. On the contrary, the degree of swelling and elongation of PVA hydrogel were decreased. The thermal property and crystallinity related to degree of crosslinking of PVA hydrogel were examined by the analyses of differential scanning calorimetry and X-ray diffraction.

**Keywords:** high molecular weight PVA, hydrogel, electron beam irradiation.

## 서 론

1960년대 Wichterle와 Lim이 폴리하이드록시에틸 메타크릴레이트를 이용한 가교된 겔을 처음 선보인 이후로 오랜 기간 동안 많은 연구자들에 의해 수용성인 특징과 생체적합성을 지닌 기능성 물질을 이용하여 지속적으로 수화젤에 대한 다양한 연구가 진행되고 있으며,<sup>1</sup> 1980년경 킴슈-알지네이트를 이용한 수화젤의 제조는 생체재료 분야에 큰 전환점이 되었다. 그 후 천연 또는 합성고분자를 이용한 생체재료용 수화젤의 합성은 비약적인 발전을 이루었다.<sup>2</sup>

수화젤은 수분을 함유할 수 있는 고분자 재료로서 3차원 망상구조를 갖고 있다. 대개 두 개 이상의 조성으로 이루어지는데 그 중 하나가 친수성 고분자이다. 수화젤의 대표적인 특성은 친수성 고분자 사슬이 서로 결합하여 3차원 망상구조를 만들어 물에 녹지 않게 된다. 이러한 수화젤은 원래의 형태를 유지하면서 평형상태에 이를 때까지 물에서 팽윤하게 된다.

수화젤이 팽윤하는 이유는 고분자 사슬의 -OH, -COOH, -CONH, -CONH<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>H 등의 관능기들과 물 사이의 수화화 삼투압 현상, 모세관 현상이 작용하기 때문이다. 또한, 수화젤이 물에 용해하지 않는 이유는 정전기적 작용과 친유성 작용의 특성이기도 하지만 대개는 고분자 사슬사이에 공유결합 구조 때문이다.<sup>3</sup>

†To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: sknoh@ynu.ac.kr

비닐 알코올의 호변이성질화 때문에 단량체의 직접 중합에 의해서는 얻어질 수 없는 폴리(비닐 알코올) (poly(vinyl alcohol), (PVA))은 그의 분자량, 비누화도 및 입체규칙성에 따라 호제, 의류나 산업용 섬유, 편광 및 포장용 필름, 분리용 필름 및 의료용 고분자에 이르기까지 광범위한 활용 범위를 갖는다.<sup>45</sup> 특히 PVA 수화젤은 높은 팽윤도와 고유한 특성인 무독성, 우수한 생체적합성, 그리고 우수한 기계적 특성으로 인해 학문적 및 산업적으로 큰 관심을 끌여 왔다. PVA 수화젤은 동결(freezing), 부분 동결건조(partial freezing-drying), 동결 및 용해(freezing and thawing)의 반복, 방사선 및 광 조사에 의한 가교 등의 물리적 방법과 boric acid, dialdehydes, dicarboxylic acids 등과 같은 이관능성(bifunctional) 가교제를 이용한 화학적 방법을 이용하여 겔을 제조할 수 있다고 알려져 있다.<sup>6</sup>

상처치료용 수화젤의 용도에 적합한 방법은 방사선 및 광 조사에 의한 가교 방법이라고 할 수 있다. 화학적 가교와 비교하여 인체에 유해한 화학약품을 사용하지 않기 때문에 가교 후 잔류 가교제나 개시제를 제거할 필요가 없고, 드레싱으로 이용되기 위한 가교와 멸균을 동시에 행할 수 있는 장점이 있다. 또한, 가교과정에서 열을 가하지 않아도 되고, 냉장상태에서도 가교가 가능한 특징이 있다. 그리고 조사량만 조절하면 조성물을 변화시킬 필요 없이 물리적 특성을 자유롭게 조절할 수 있는 장점이 있다.<sup>7-9</sup> 이러한 방사선 및 광 조사에 의한 가교는 조사조건과 고분자 자체 성질에 의해서 많은 영향을 받으며 조사조건에서는 조사선량률, 시료의 두께 이외에도 조사온도, 주위 분위기에 영향을 받는다. 이런 결과는 여러 실험을 통해 확인할 수 있었는데 실제적으로 조사선량이 증가할수록 겔 생성이 증가하였으나, 너무 강한 조사선량에 의해 겔화를 시킬 경우 고분자 성질에 따라 가교가 이루어진 시술에 영향을 주어 겔화가 더 이상 진행되지 않거나 반대로 감소하는 경우도 확인할 수 있었다. 또한, 시료의 두께 변화에 의한 실험도 시료의 두께가 너무 두꺼울 경우 시료 자체의 조사선 침투가 어려워져 겔화가 용이하지 못하였으며, 너무 얇은 경우도 겔 생성이 억제되었다.

고분자의 화학구조, 분자량, 분자량 분포, 결정화도, 이중결합 등의 고분자 자체의 물성도 조사효과에 영향을 미친다. 분자량 분포는 좁을수록 가교효율이 높아지고, 결정성 고분자에서는 결정화도가 높을수록 가교가 어렵다. 분자사슬 중의 머리-꼬리 등의 이중결합도 가교효율을 높이는 효과가 있다.<sup>7,10</sup> 특히 분자량 및 분자량 분포는 가공성과 제품의 성질에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있으며 제품의 성질 중에서도 충격강도나 신장성은 분자량이 증가할수록 향상된다. Yoshii의<sup>11</sup> 폴리(에틸렌 옥사이드) (poly(ethylene oxide), PEO) 분자량 변화에 의한 상처치료용 수화젤의 제조와 관련한 연구를 보면 PEO의 농도와 분자량이 증가할수록 겔화율이 증가하는 것으로 나타났다.

따라서, 본 연구에서는 우수한 생체적합성과 기계적 물성을 가지는 PVA에 전자빔을 조사하여 상처치료용 수화젤을 만드는 데 중점을 두었으며, PVA의 분자량과 용액의 농도, 조사선량을 달리하여 겔화와 팽윤도에 미치는 영향을 고찰하였다.

## 실 험

**시료 및 시약.** 수평균 중합도(number-average degree of

polymerization,  $P_n$ )가 1700, 비누화도가 99% 이상인 PVA (PVA<sub>1700</sub>)는 동양제철 화학에서 구입하여 사용하였으며,  $P_n$ 이 4000, 비누화도가 99% 이상인 PVA (PVA<sub>4000</sub>)는 아세트산비닐(vinyl acetate, VAc)을 저온 현탁중합과 이의 비누화를 통해 제조하였다. VAc는 아황산나트륨 수용액으로 세척한 뒤 무수염화칼슘으로 처리하고 감압증류에 의하여 정제하여 사용하였고, 개시제와 현탁제는 시판품을 그대로 사용하였다. 사용된 고분자는 별도의 정제과정 없이 사용하였으며, 용액의 제조에 사용된 물은 3차 증류수이다.

**VAc의 저온 현탁중합.** 200 mL 용량의 4구 플라스크에 증류수와 현탁제를 넣고 50 °C에서 교반하면서 현탁제를 완전히 녹인 후 상온으로 냉각시켜 피로가롤-알칼리수용액 트랩 및 드라이어라이트 트랩을 통과시킨 뒤 VAc를 넣고 2시간 동안 산소를 제거한 뒤 온도를 40 °C까지 올린 후 개시제인 아조비스디메틸발레로니트릴(2,2'-azobis(2,4-dimethylvaleronitrile)을 넣고 질소 기류하에서 다양한 교반속도로 소정 시간 동안 중합하여 폴리(아세트산비닐) (poly(vinyl acetate), PVAc)을 얻는다.<sup>12,13</sup>

**PVAc의 비누화.** PVAc 2 g을 메탄올 100 mL에 완전히 녹인 용액에 40% 수산화나트륨 수용액 2.5 mL를 서서히 떨어뜨린 다음 상온에서 5시간 교반하고 생성물을 여과한 뒤 메탄올로 철저히 세척하여 아세트산나트륨을 제거한 후 진공하 50 °C에서 건조하였다. 얻어진 PVA의 비누화도(degree of saponification (DS))는 <sup>1</sup>H-NMR 분석을 통하여 계산하였다.

**점성도법에 의한 분자량 측정.** 중합된 PVAc 및 PVA를 아세트알화시켜 얻은 PVAc의 고유점성도 $[\eta]$ 는 PVAc를 벤젠에 녹여 용액의 농도를 0.2~0.5(w/v)로 변화시키면서 Ubbelohde 점성도계를 사용하여 30 °C에서 측정된 환원점성도를 농도 0%로 외삽하여 구하였다. 이렇게 산출된 PVAc의 고유점성도는 다음과 같은 Mark-Houwink 식에 의해 수평균 중합도로 환산되었다.

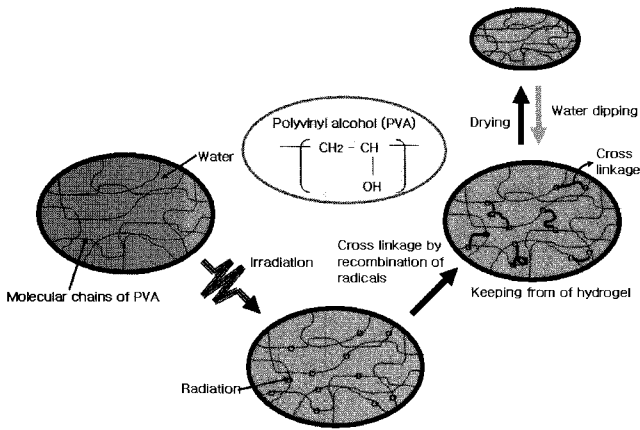
$$[\eta] = 8.91 \times 10^{-3} [P_n]^{0.62} \quad (1)$$

단,  $P_n$ : PVAc의 수평균 중합도

**<sup>1</sup>H-NMR 분석.** 제조된 PVA의 구조 확인, 비누화도 및 교대배열 다이애드기의 함량을 얻어내기 위해서 시료를 디메틸 솔폭시드로 녹여 Bruker사의 DPX-300을 사용하여 PVA의 NMR 스펙트럼을 얻어내었다.

**수화젤의 제조.** 정량된 각각의 PVA 분말들을 증류수에 넣고 90 °C에서 4시간 동안 지속적인 교반과 함께 완전히 용해시켜 PVA 수용액을 제조하였다. 고분자 용액의 농도는 5~20%로 하였으며, 제조된 수용액을 페트리 접시(petri dish)에 붓고 용액내의 기포를 제거하기 위해 상온에서 24시간 동안 방치하였다. 기포가 완전히 제거된 각 용액을 30~100 kGy의 전자빔 조사선량으로 조사하여 PVA 수화젤을 제조하였다. Figure 1에 PVA 수화젤의 제조과정을 모식도로 나타내었다.

**겔화율.** 전자빔 가교에 의하여 제조된 수화젤은 50 °C, 진공오븐에서 일정한 무게가 될 때까지(48시간 이상) 건조시킨 후, 건조된 겔을 50 °C의 증류수에 48~72시간 침지시켜 가교가 되지 않은 PVA를 제거하였다. 가교가 되지 않은 PVA를 충분히 제거한 다음, 겔의



**Figure 1.** Schematic representation for the PVA gel preparation by electron beam.

표면에 묻어 있는 물기를 제거하고 다시 진공 오븐에서 48시간 이상 일정한 무게가 유지될 때까지 건조시킨다. 최초 사용한 PVA 무게 ( $W_0$ )와 2차 건조 후 남은 무게( $W_d$ )로부터 겔화율을 식 (2)와 같이 계산하였다.<sup>14</sup>

$$\text{겔화율}(\%) = \frac{W_d}{W_0} \times 100 \quad (2)$$

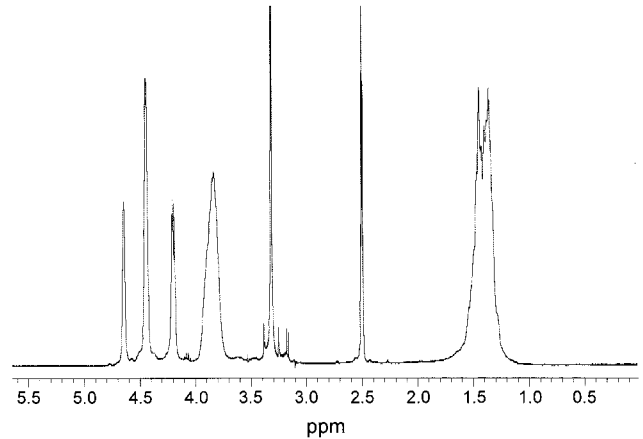
**팽윤도.** 두 차례의 건조과정을 거친 수화젤을 25 °C의 증류수에서 일정한 무게가 될 때까지(48~72시간) 팽윤시킨 후 겔 표면의 물기를 제거하고 무게를 측정하여 얻은 팽윤된 겔의 무게( $W_s$ )와 다시 진공 오븐에서 48시간 이상 일정한 무게가 유지될 때까지 건조시켜 얻은 겔의 무게( $W_d$ )의 차이를 건조된 겔의 무게로 나누어 팽윤도를 계산하였다.<sup>14,15</sup>

$$\text{겔화율}(\%) = \frac{W_s - W_d}{W_d} \times 100 \quad (3)$$

**겔강도.** 제조된 수화젤의 겔강도는 인장시험기(Instron Tensile Tester Model 4464)를 이용하여 측정하였다. 인장강도 측정 시, 수화젤 시편의 두께는 3.8 mm, 길이는 10 mm로 하였으며 cross head speed는 15 mm/min, span의 길이는 20 mm로 하였다.

**DSC 분석.** 열적특성 분석은 시차주사열량계(differential scanning calorimetry (DSC), Perkin-Elmer Pyris 6)를 이용하여 측정하였다. 측정조건은 질소기류 하에서 0 °C에서 250 °C까지 10 °C/min의 속도로 상승시켰으며 2분간 등온을 유지한 다음, 10 °C/min의 속도로 0 °C까지 냉각하였다.

**XRD 분석.** 제조된 수화젤의 결정성을 분석하기 위하여 X-ray 회절 패턴을 이용하였으며, 사용된 장비는 일본의 RIGAKU CORPORATION사의 #D/MAX-2500 모델을 사용하였다. Cuka 광을 사용하였으며 tube voltage는 40 kV, tube current 40 mA, scanning range ( $2\theta = 2^\circ \sim 80^\circ$ ), scanning speed ( $2^\circ/\text{min}$ )로 측정하였다.



**Figure 2.** <sup>1</sup>H-NMR spectrum of PVA with  $P_n=4000$  and S-diad content = 54.48%.

### 결과 및 토론

**<sup>1</sup>H-NMR 분석.** Figure 2는 VAc의 저온 현탁중합과 이의 비누화를 통하여 제조된 고분자량 PVA의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼이다. 스펙트럼상에서 4~5 ppm 사이에 3개의 히드록시기 피크들이 뚜렷하게 분리되어 나타났다. 여기서, 3.85 ppm과 1.35~1.45 ppm에서 CH 및 CH<sub>2</sub>의 피크이고, 4.65 ppm은 동일배열(mm), 4.42 ppm은 혼성배열(mr) 그리고 4.20 ppm은 교대배열 triad(rr) 피크를 나타낸다.<sup>16</sup> PVA의 입체규칙특성을 분석하기 위하여 <sup>1</sup>H-NMR로 측정된 triad 피크의 상대적 피크면적으로부터 계산된 동일배열, 혼성배열 및 교대배열 triad의 함량을 분석해 본 결과 21.05, 48.93 및 30.01로 얻어졌고 이로부터 계산된 diad 함량을 분석해본 결과 제조된 PVA의 교대배열 diad 함량이 54.48인 전형적인 혼성배열 구조를 가짐을 알 수 있다. 1.7 ppm 부근에서 나타나는 아세트산기의 피크가 거의 나타나지 않은 사실에서 비누화 반응이 완전하게 진행되었음을 알 수 있다.<sup>17</sup>

**겔화율.** Figure 3은 고분자 용액의 농도와 전자빔 조사선량의 변화에 따른 PVA<sub>1700</sub> 수화젤의 겔화율 변화를 나타낸 것이다. 고분자용액의 농도는 5~20%, 조사선량은 30~100 kGy로 각각 변화되었다. 전반적으로 고분자 용액의 농도와 조사선량이 증가할수록 겔화율도 증가하는 경향을 나타내었으며, 고분자 용액의 농도가 20%, 조사선량이 70 kGy인 실험에서 겔화율이 94.5%로 가장 높게 나타났다. 비교적 고분자 농도가 낮은 5%의 겔화율의 경우, 조사선량이 증가함에 따라 대략 7.5%의 증가율을 보이고 있지만 고분자 용액의 농도가 증가할수록 가교에 참여할 수 있는 고분자의 함량이 증가하여 고분자 사슬간의 거리가 짧아지고, 이에 따른 가교밀도의 증가를 야기함으로써 인하여 낮은 조사선량에서도 가교가 용이하게 이루어져 고농도에서는 반대로 겔화율이 큰 차이를 나타내지 않는다는 사실을 알 수 있다.

Figure 4는 각기 다른  $P_n$ 을 가지는 PVA 용액의 조사선량에 따른 겔화율 변화를 나타낸 것이다. 고분자 용액의 농도는 10%로 고정되었으며, 조사선량은 30~100 kGy로 각각 변화되었다.  $P_n$ 이 4000인 PVA의 겔화율이  $P_n$ 이 1700인 PVA의 겔화율보다 효과적으로 진행되었음을 알 수 있으며, PVA<sub>1700</sub>과 마찬가지로 PVA<sub>4000</sub>에서도 조사선량이 증가함에 따라 순차적으로 겔화율이 증가하였다. PVA<sub>1700</sub>에 비해

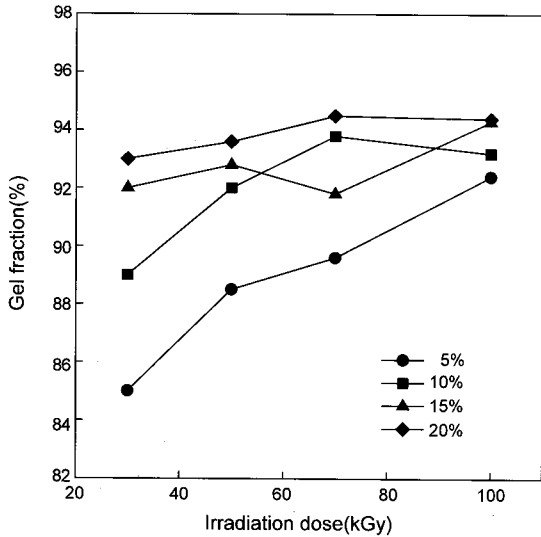


Figure 3. Effect of PVA concentration on the gel fraction:  $P_n$  of 1700.

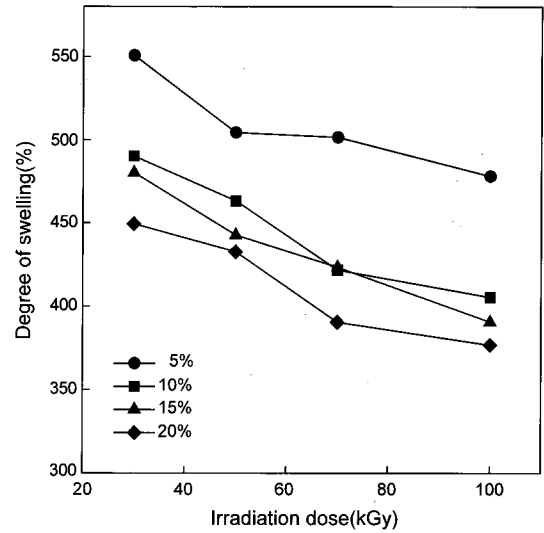


Figure 5. Effect of PVA concentration on the degree of swelling:  $P_n$  of 1700.

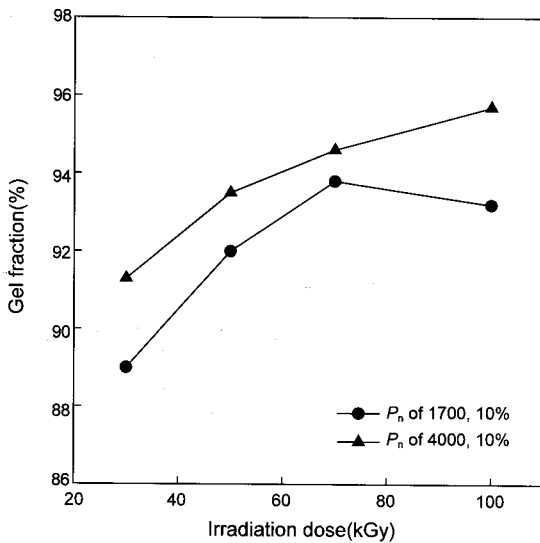


Figure 4. Effect of degree of polymerization of PVA on the gel fraction.

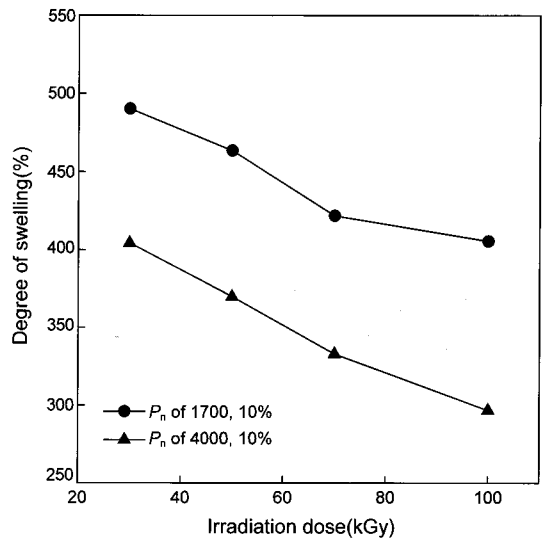


Figure 6. Effect of degree of polymerization of PVA on the degree of swelling.

여 PVA<sub>4000</sub>이 평균적으로 2% 정도의 높은 겔화율을 나타내며 PVA<sub>1700</sub> 20% 수용액의 겔화율보다 높은 값을 가지는 것으로 보아 소량으로도 높은 겔화율을 가지는 수화젤을 제조할 수 있다고 본다. 조사선량이 70 kGy일 때,  $P_n$ 이 1700인 수화젤의 겔화율이 높은 값을 보이다가 70 kGy이후로 감소하는 경향을 보이고 있는데, 이는 더 가교점을 형성하여 겔화를 진행시킬 수 있는 반응사이트들이 조사된 고에너지량의 전자빔에 의해 급격한 포화가 일어나면서 분자 사슬간의 가교가 방해를 받고 있는 것으로 사료된다.

**팽윤도.** Figure 5는 PVA<sub>1700</sub>의 농도와 조사선량의 변화에 따른 팽윤도를 나타낸 것이다. 팽윤도는 겔화율과 반대로 PVA의 농도와 전자빔의 조사선량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타낸다. 팽윤도는 5%, 30 kGy에서 550.7%의 최대값을 나타내며, 20%, 100 kGy에서 376.7%의 최소값을 나타낸다.

Figures 3과 5에서 나타나듯이 겔화율의 변화와 비교하여 팽윤도

는 큰 변화치를 나타낸다. 이러한 이유는 동일한 겔화율을 가지는 수화젤이라 하더라도 가교밀도가 다르다면 팽윤도 값이 달라지기 때문이다. 겔화 과정에서 전자빔의 조사에너지가 강해질수록 겔 내부의 가교밀도가 높아지고, 가교를 이루고 있는 3차원 망상구조의 증가로 인하여 물을 함유할 수 있는 공간이 감소하기 때문에 고가교도를 가지는 겔의 경우, 겔 내부가 더욱 촘촘해져 팽윤도는 반대로 감소하는 경향을 나타내는 것이다.<sup>11,19</sup>

Figure 6은 각기 다른  $P_n$ 을 가지는 PVA 용액의 조사선량에 따른 팽윤도 변화를 나타낸 것이다. 겔화율의 경우 PVA<sub>1700</sub>과 PVA<sub>4000</sub>의 비교에서 2% 정도의 차이를 나타내었으나, 팽윤도에 있어서는 100% 가량의 차이가 나타났다. PVA<sub>4000</sub> 10%는 PVA<sub>1700</sub> 20%와 겔화율에 있어서 비슷한 값을 나타내었으나 팽윤도에 있어서는 상이한 값을 나타내었다. 이러한 이유는 가교밀도 차에 의한 것으로 PVA<sub>4000</sub>이

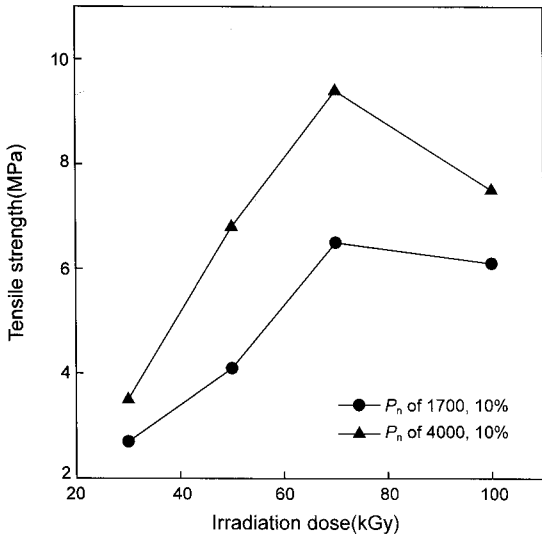


Figure 7. Tensile strengths of PVA hydrogels.

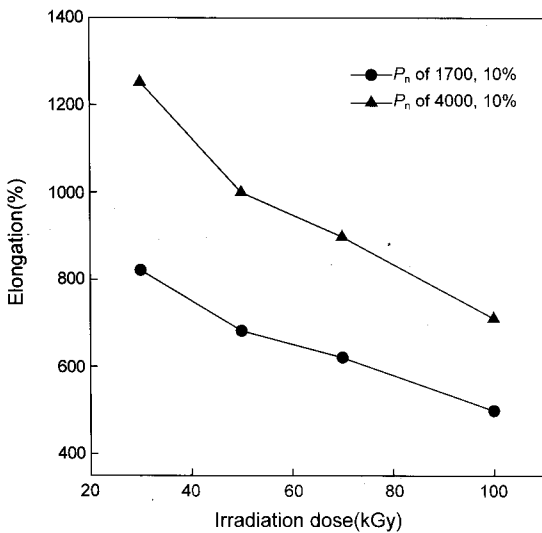


Figure 8. Elongation properties of PVA hydrogels.

더욱 높은 값의 가교밀도를 가진다는 것을 알 수 있다.<sup>18</sup>

**겔강도.** 제조된 겔이 상처치료용 드레싱으로 사용되기 위해서는 외부환경의 자극이나 충격 등의 저항세력으로부터 견딜 수 있는 견고함과 탄성력을 가지고 있어야 한다. 제조된 겔의 강도와 신도는 인장시험기를 통하여 측정되었으며 그 결과를 Figures 7과 8에 나타내었다. 조사선량이 증가함에 따라 겔 인장강도는 증가하였으며 겔 신도는 감소하였다. 겔강도의 경우 PVA<sub>4000</sub>이 PVA<sub>1700</sub> 보다 크게 나타났으며 70 kGy에서 최고치를 나타내었다.

조사선량이 100 kGy에 이르러 겔강도가 감소한 이유는 전자빔의 강한 에너지로 인하여 사슬절단이 발생하여 취약점 효과(weak point effect)가 나타난 것으로 추측된다. 고분자에 전자빔 조사를 이용한 가교결합의 형성과정에서 고분자 네트워크상에 전자가 유도되어 사슬의 절단과 같은 부반응이 일어날 수 있으며 이의 연속적인 작용에 의한 방사선 분해 과정이 일어날 수 있다는 연구결과와 유사하다고 판단된다.<sup>20</sup> 신도 또한 PVA<sub>4000</sub>이 PVA<sub>1700</sub>보다 크게 나타났다. 고분

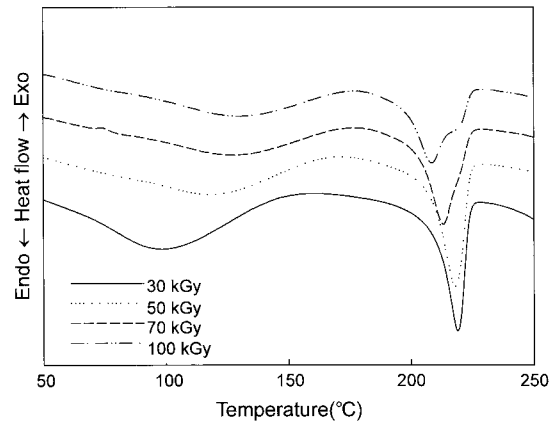


Figure 9. DSC thermograms of PVA hydrogels having a P<sub>n</sub> of 1700 obtained with various irradiation doses.

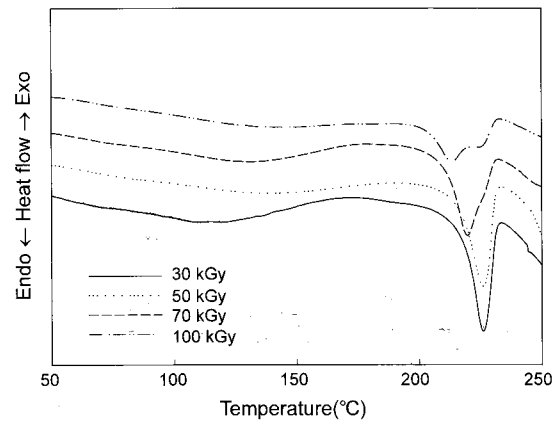
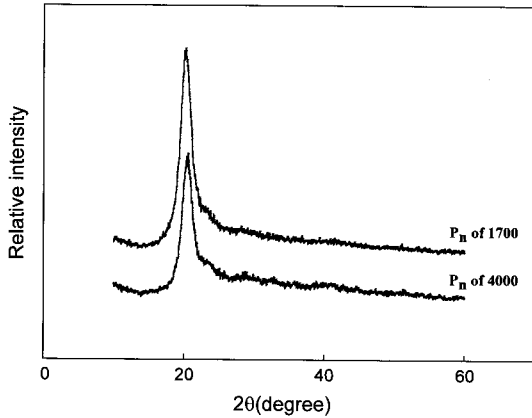


Figure 10. DSC thermograms of PVA hydrogels having a P<sub>n</sub> of 4000 obtained with various irradiation doses.

자량으로 인하여 우수한 신도를 나타낸 것으로 보이며, 이러한 결과들을 토대로 수화젤 제조에 있어서 분자량이 큰 고분자는 같은 조건 하에서 분자량이 작은 고분자보다 물성이 뛰어난 것을 알 수 있다.

**DSC 분석.** 전자빔 조사에 의하여 제조된 수화젤의 가교밀도 및 결정화도 변화에 따른 열적특성 변화를 고찰하고자 DSC를 사용하여 수화젤의 T<sub>m</sub> 및 ΔH를 측정하였다. Figures 9와 10에 나타나듯이 조사선량이 증가함에 따라 T<sub>m</sub>과 ΔH는 감소하였다. 이는 조사선량이 증가함에 따라 가교밀도가 증가하였다는 것을 의미하며 수화젤이 더 밀집된 망상구조를 형성하고 있음을 의미한다. 촘촘한 그물구조로 인하여 고분자사슬은 결정화 거동에 제한을 받게 되어 결과적으로 T<sub>m</sub>과 ΔH가 감소하는 것이다.

**XRD 분석.** 수화젤의 겔화가 진행됨에 따라 결정화는 감소한다는 사실을 DSC분석을 통하여 확인하였다. 수화젤의 결정성은 XRD분석을 통하여 다시 한 번 확인되었으며 Figure 11에 그 결과를 나타내었다. PVA는 2θ=10° 부근에서 (100)면, 2θ=18.9°에서 (101)면과 (101)면, 2θ=23°에서 (200)면에 해당하는 결정피크가 나타나는 것으로 알려져 있다.<sup>21</sup> 높은 겔화율을 나타내는 PVA<sub>4000</sub>이 결정성의 감소로 인하여 상대적으로 작은 값의 intensity를 나타내고 있다.



**Figure 11.** X-ray diffractometer-equatorial scan of PVA hydrogels.

## 결론

본 연구에서는 전자빔 조사를 이용하여 PVA의 분자량 및 농도, 조사선량 등의 제조조건에 따른 겔화율, 팽윤도, 겔강도, 열적특성 및 결정성을 고찰하였다. 겔화율은 PVA의 농도와 분자량, 전자빔의 조사선량이 증가함에 따라 증가하였으며, 팽윤도는 겔화율과는 반대로 감소하는 경향을 나타내었다. 겔화율의 경우, 값의 변화가 큰 차이를 나타내지는 않았으나 팽윤도의 경우는 100% 이상의 큰 차이를 나타내었다. 이러한 결과의 이유는 동일한 겔화율을 가진다고 하더라도 가교밀도 차이에 의하여 팽윤도가 달라질 수 있다는 것을 의미한다. 겔강도와 신도는 인장시험기를 통하여 측정되었으며 PVA<sub>1700</sub>과 PVA<sub>4000</sub> 모두 70 kGy에서 최고치의 인장 강도를 나타내었다. 신도는 겔화율이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. DSC와 XRD 분석을 통하여 수화젤의 열적특성과 결정성을 파악할 수 있었으며 가교밀도가 증가함에 따라 결정성은 감소하였다. 결론적으로 PVA<sub>4000</sub>을 사용하여 제조된 수화젤이 적은 양으로도 우수한 겔화율과 강도, 신도를 가지는 것으로 나타났으며 사용된 고분자의 분자량과 농도, 전자빔의 조사선량의 변화를 통하여 수화젤의 물성을 성공적으로 조절할 수 있음을 확인하였다.

**감사의 글:** 본 연구는 지식경제부 지방기술혁신사업(RTI04-01-04) 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## 참고 문헌

1. S. J. Kim, K. J. Lee, S. I. Kim, K. B. Lee, and Y. D. Park, *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 86 (2003).
2. F. Lim and A. M. Sun, *Science*, **210**, 908 (1980).
3. J. M. Rosiak, *J. Control. Release*, **31**, 9 (1994).
4. K. Toyoshima, *Poly(vinyl alcohol)*, C. A. Finch, Editor, John Wiley and Sons, New York, p 339-388 (1973).
5. I. Sakurada, *Poly(vinyl alcohol) Fibers*, M. Lewin, Editor, Marcel Dekker, New York, p. 3-9 and p. 361-386 (1985).
6. M. Masuda, *Poly(vinyl alcohol)-Development*, C. A. Finch, Editor, John Wiley and Sons, New York, p. 403-422 and p. 711 (1991).
7. A. B. Lugao and S. M. Malmonge, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **185**, 37 (2001).
8. M. Sen and E. N. Avci, *J. Biomed. Mater. Res.*, **74**, 187 (2005).
9. J. M. Rosiak and F. Yoshii, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **151**, 56 (1999).
10. F. Yoshii, K. Makuuchi, D. Darwis, T. Iriawan, M. T. Razzak, and J. M. Rosiak, *Radiat. Phys. Chem.*, **46**, 169 (1995).
11. F. Yoshii, Y. Zhanshan, K. Isobe, K. Shinozaki, and K. Makuuchi, *Radiat. Phys. Chem.*, **55**, 133 (1999).
12. W. S. Lyoo, S. G. Lee, J. P. Kim, S. S. Han, and C. J. Lee, *Colloid Polym. Sci.*, **276**, 951 (1998).
13. W. S. Lyoo and H. W. Lee, *Colloid Polym. Sci.*, **280**, 835 (2002).
14. D. Zhao, G. Liao, G. Gao, and G. Liu, *Macromolecules*, **39**, 1160 (2006).
15. H. J. Lim, S. J. Lee, H. G. Choi, J. A. Kim, C. S. Yong, S. S. Han, S. K. Noh, J. H. Jang, and W. S. Lyoo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **106**, 3268 (2007).
16. W. S. Lyoo, Y. J. Kwak, and W. S. Ha, *J. Kor. Fib. Soc.*, **33**, 321 (1996).
17. S. G. Kim, W. S. Lee, S. M. Jo, B. C. Kim, W. S. Lyoo, and J. R. Han, *J. Kor. Fib. Soc.*, **36**, 354 (1999).
18. M. Christie, H. Peppas, and N. A. Peppas, *Macromolecules*, **32**, 2472 (2000).
19. Z. Ajjji, I. Othman, and J. M. Rosiak, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **299**, 375 (2005).
20. A. M. Atta, A. M. Elsayed, and H. I. Shafy, *J. Appl. Polym. Sci.*, **108**, 1706 (2008).
21. R. Ricciardi, F. Auriemma, C. D. Rosa, and F. Laupretre, *Macromolecules*, **37**, 1921 (2004).