

CGA 제조기법을 응용한 PVA 하이드로젤의 담체 특성

윤미해 · 권성현* · 조대철

순천향대학교 에너지환경공학과, *경상대학교 해양환경공학과 (해양산업연구소)
(2008년 9월 11일 접수; 2008년 10월 21일 수정; 2008년 12월 20일 채택)

Media Characteristics of PVA-derivative Hydrogels Using a CGA Technique

Mi-hae Yoon, Sung Hyun Kwon* and Daechul Cho

Department of Energy & Environmental Engineering Soonchunhyang University, Asan 336-745, Korea

Department of Marine Environmental Engineering/Institute of Marine Industry

Gyeongsang National University, Tongyong 650-160, Korea

(Manuscript received 11 September, 2008; revised 21 October, 2008; accepted 20 December, 2008)

Abstract

We manufactured PVA-derived hydrogels using a foam generation technique that has been widely used to prepare colloidal gas aphrons(CGA). These gels were differentiated to the conventional gels such as for medical or pharmaceutical applications, which have tiny pores and some crystalline structure. Rather these should be used in de-pollution devices or adhesion of cells or biomolecules. The crosslinkers used in this work were amino acid, organic acid, sugars and lipids(vitamins). The structures of the gels were observed in a scanned electron microscope. Amino acids gels showed remarkably higher swelling ratios probably because their typical functional groups help constructing a highly crosslinked network along with hydrogen bonds. Boric acid and starch would catalyze dehydration while structuring to result in much lower water content and accordingly high gel content, leading to less elastic, hard gels. Bulky materials such as ascorbic acid or starch produced, in general, large pores in the matrices and also nicotinamide, having large hydrophobic patches was likely to enlarge pore size of its gels as well since the hydrophobicity would expel water molecules, thus leading to reduced swelling. Hydrophilicity(or hydrophobicity), functional groups which are involved in the reaction or physical linkage, and bulkiness of crosslinkers were found to be more critical to gel's crosslinking structure and its density than molecular weights that seemed to be closely related to pore sizes. Microscopic observation revealed that pores were more or less homogeneous and their average sizes were 20 μm for methionine, 10-15 μm for citric acid, 50-70 μm for L-ascorbic acid, 30-40 μm for nicotinamide, and 70-80 μm for starch. Also a sensory test showed that amino acid and glucose gels were more elastic meanwhile acid and nicotinamide gels turned out to be brittle or non-elastic at their high concentrations. The elasticity of a gel was reasonably correlated with its water content or swelling ratio. In addition, the PVA gel including 20% ascorbic acid showed fair ability of cell adherence as 0.257mg/g-hydrogel and completely degraded phenanthrene(10 mM) in 240 h.

Key Words : PVA, Hydrogel, CGA technique, Cell adherence, Cross-linker, Amino acid, Organic acid, Lipid, Saccharide

1. 서 론

하이드로젤은 고체와 액체의 중간 형태를 갖는 3차원 망상 구조로서 물리적, 화학적 결합을 통하여 가교결합된 고분자로서 오랜 시간동안 형태를 잃어버린 후에도 다시 원상복귀 될 수 있는 탄성체이다. 또한 수팽윤성 고분자로서 일단 팽윤된 젤은 스폰지나 펄프와는 달리 다소의 압력을 받아도 물을 보유할 수 있는 강한 보수력을 갖는다¹⁾. 또한 하이드로젤은 첨가제에 의해 가교된 고분자로서 약의 방출 조절, 용질의 분리 목적, 효소나 미생물의 고정화 등에 응용되고 있으며 특히 약물전달과 같은 생의학 분야에 유용하게 쓰일 수 있다²⁾. 특히 고분자 사슬의 이완에 의한 약물 방출은 약물전달체계 응용에 매우 중요한 역할을 하기 때문에 이 부분에 대한 많은 연구가 수행되고 있다^{3,4)}.

Kim 등은 히알론산 하이드로젤을 합성하여 골 및 혈관 조직재생으로 응용실험을 하였으며²⁾, Kim 등은 인간 성장호르몬의 제어방출을 위한 온도민감성과 분해성을 가진 하이드로젤에 대해 연구하였다⁵⁾. 또한 온도와 pH 등의 주위 환경 변화에 의해 팽윤, 수축의 영향을 받는 하이드로젤에 대해서 몇몇 연구가⁶⁻¹¹⁾ 진행되었다.

하이드로젤의 종류에는 합성고분자 및 유도체, 천연고분자 및 유도체, 천연고분자 및 합성고분자 복합체로 그 종류가 매우 다양하며 그에 따라 하이드로젤의 응용분야도 광범위하다. 하이드로젤이 현재 응용되고 있는 분야 중 blood contact, 즉 혈관, 혈액운반체, 혈장 단백질의 분리에 응용되며 하이드로젤의 질감, 광학적 특성, 물리화학적 비활성 등 높은 함수성 및 생체적합성을 이용하여 콘택트 렌즈 재료로 응용된다. 그 밖에 천연 고분자를 기초로 하는 생분해성 고분자에 응용, 인공피부 재료, 생물학적 물질과 비생물학적 물질 사이의 생체적합 물질로 응용되고 있다¹²⁾. 하이드로젤을 환경매체인 하나의 scaffold로서 사용하기 위해 다공성의 하이드로젤을 만들어야하며 그 방법에는 salt leachate 방법과 templating, freezing/thawing법 등이 있다¹³⁾. 최근에 하이드로젤을 제조하는 방법으로 CGA(Colloidal Gas Aphron)기법이 소개된 바 있다.

CGA는 Sebba¹⁴⁾에 의해 처음 개발되었으며 계면

활성제 용액을 foam generator를 이용하여 4000-8000 rpm으로 고속 혼합시키면 효과적으로 발생시킬 수 있다¹⁵⁾. 하이드로젤 제조시 고분자 수용액을 빠른 속도로 혼합시키면 거품이 발생하게 되고 그 뒤 바로 냉동하여 동결건조를 하면 약 50~300 μm 의 기공이 형성된다. 적절히 분포된 기공구조는 미생물의 고정화에 필요한 담체의 필수요건이다.

본 연구에서는 CGA 기법을 이용해 첨가제의 농도 및 종류에 따라 환경매체로 사용가능한 PVA 하이드로젤을 제조하여 함수율, 팽윤율, 젤함량 등의 관계를 파악하고 SEM을 통해 하이드로젤의 단면 형태를 알아보았으며, 제조된 하이드로젤에 *Pseudomonas aeruginosa* 균을 담지 하여 PAH 생분해성을 시험해 보고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 하이드로젤의 제조

하이드로젤을 만들기 위해 필요한 poly(vinyl alcohol)(PVA; 99+% hydrolyzed, Avg. Mw. 89,000-98,000)와 기본첨가제로서 사용된 glycine을 Sigma-Aldrich사에서 구입, 사용하였다. 그 밖에 첨가제로서 DL-methionine(D- 및 L- form의 혼합물), citric acid anhydrous, nicotinamide, starch, glucose는 덕산화학에서 구입하였고, boric acid, L-ascorbic acid는 동양 실리콘사의 제품을 사용하였다. 모든 시약은 구입한 상태로 추가 정제 없이 사용되었다. Table 1에 첨가제의 종류와 특성을 기술하였다.

2.2. 미생물 담지

균주 *Pseudomonas aeruginosa*(KCCM 40396)를 yeast extract 성장배지에서 37°C, 120 rpm으로 약 24시간 배양하여 1.3 g/L에 이른 배양액을 실험에 사용하였다. 하이드로젤을 일정한 크기(0.4 g)로 자른 뒤 미생물이 포함된 액체 배지에 48시간 담지 후 증류수로 세척한 뒤 사용하였다.

2.3. 미생물 정량

초음파 및 BCA(Bicinchoninic acid) kit(Sigma-Aldrich)를 사용하여 완전히 분해시킨 균 시료의 질소량을 UV/Vis 흡광광도계로 562 nm에서 측정하였다. 질소량은 자체 측정된 평균 *Pseudomonas* 질소함유량을 이용하여 생체량으로 환산하였다.

Table 1. Physical properties of crosslinkers used in this study

	Cross-linker	Molecular Formula	Molecular Weight
Amino Acid	DL-methionine	CH ₃ SCH ₂ CH ₂ CH(NH ₂)COOH	149.21
	Glycine	H ₂ NCH ₂ COOH	75.07
Organic Acid	Citric Acid anhydrous	C ₆ H ₈ O ₇	192.12
	Boric Acid	H ₃ BO ₃	61.831
Vitamin	L-Ascorbic Acid	C ₆ H ₈ O ₆	176.13
	Nicotinamide	C ₆ H ₆ NO ₂	123.11
Sugar	Starch	-	-
	Glucose	C ₆ H ₁₂ O ₆	180.16

2.4. 실험 장치 및 방법

PVA수용액과 용매에 녹인 첨가제를 혼합하여 거품을 발생시키는 CGA generator(SH-100, GLOBAL LAB)(Fig. 1), 혼합한 PVA-첨가제 수용액을 담은 플라스틱 petri dish, CGA 및 가교결합을 위한 -42℃의 냉동고(SAM HEUNG Instrument), 동결 건조기(FD-1000, RIKAKIAI)가 사용되었다. 젤의 표면구조는 SEM(scanning electron microscope; JSM-5200, JEOL)을 사용하여 관찰하였다.

PVA 20 g을 60℃ ~ 70℃로 6시간이상 교반하면서 녹여 20 wt% PVA수용액을 제조하였다. 첨가제는 종류별로 5, 10, 15, 20, 30 wt%가 되도록 PVA수용액과 잘 혼합하였다. 이 PVA/첨가제 혼합액을 CGA generator를 사용하여 약 6000 rpm으로 10분간 교반

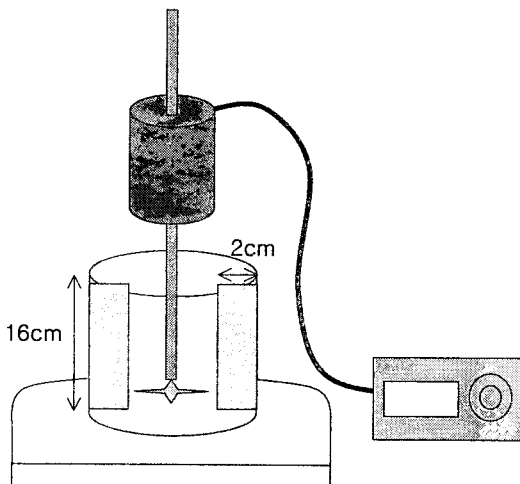


Fig. 1. Schematic of the CGA generation equipment used in this work.

한 뒤 -42℃의 냉동고에서 24시간 동결시켰다. 이 후 -50.7℃, 압력 15.8 Pa의 조건에서 24시간 동결건조하였다.

PAH의 생분해 시험은 10 mM로 제조한 phenanthrene을 바이알에 10 ml 넣고 미생물이 부착된 하이드로젤을 넣어 24시간마다 형광분광계(Hitachi FL-4500)로 잔류량을 분석하였다. 2개의 동일 시료를 사용하였으며 그 평균값을 취하였다. Excitation/emission 파장은 250.0/360.0 nm 이며, 슬릿 폭은 excitation 측 5.0 nm, emission 측 1.0 nm, 전위는 400 V로 맞추고 상온에서 분석하였다.

2.5. 함수율, 팽윤율, 젤함량 및 관능검사

일정한 크기로 젤을 자른 후 무게 측정(W_s)한다. 그 후 120℃ 진공오븐에서 질량변화가 없을 때까지 (약 24시간) 건조한 후 무게를 측정(W_d)한다. 식 1은 함수율 계산법이다.

$$\text{함수율(\%)} = \frac{gH_2O}{gdrymembrane} \times 100 = \frac{(W_s - W_d)}{W_s} \times 100 \quad (1)$$

하이드로젤을 동결건조기에서 건조하고 건조된 젤의 무게(W_d)를 측정하였으며, 건조된 젤을 증류수에 담가두었다. 25℃ 증류수에 일정한 무게가 될 때까지 약 24시간 팽윤시킨 후 꺼내어 하이드로젤 표면에 묻은 증류수를 filter paper를 사용하여 수분을 제거 한 후 무게를 측정(W_s)하여 식 2를 통해 팽윤율을 구하였다.

$$\text{팽윤율(\%)} = \frac{W_s - W_d}{W_d} \times 100 \quad (2)$$

하이드로젤을 에탄올로 24시간 동안 추출한 후,

Table 2. Sensory test for hydrogels used in here

Elastic	A little elastic	A little brittle	Brittle
Glycine (5%,10%,15%,20%,30%), DL-methionine (20%)	DL-methionine (5%,10%,15%,30%)	L-Ascorbic Acid (30%)	Citric Acid (15%,20%,30%)
	Glucose Acid (10%,15%,20%)	Nicotinamide (5%,10%)	Boric Acid (5%,10%,15%,20%,30%)
	L-Ascorbic Acid (5%,10%,15%,20%)	Glucose Acid (5%,30%)	Nicotinamide (15%,20%,30%)
	Citric Acid (5%,10%)	Boric Acid (15%,20%)	Boric Acid (30%)
	Boric Acid (5%,10%)		

120℃의 진공 오븐에서 약 1시간 건조시켰다. 추출 전의 sample의 무게(W_d)와 추출후의 sample의 무게(W_s)를 측정하여 젤함량을 구하였다.

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

하이드로젤의 물리적 특성치는 동일 배치에서 생산된 3개의 젤 시료로 시험한 후 평균값을 사용하였다.

또한 촉각을 사용하여 제조한 젤의 기계·재료적 특성을 관찰하고 Table 2에 정리하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PVA 하이드로젤

첨가제를 첨가하지 않은 농도 20%의 PVA-하이드로젤을 제조하여 수분함량과 팽윤율을 측정하고 표면구조를 관찰하였다(Fig. 2). 함수율은 35.0%, 팽윤율은 92.6%였다. Fig. 2의 SEM 사진에서 볼 수 있

듯이 20 wt%-PVA 하이드로젤은 단면에 많은 기공을 확보하여 비표면적이 크고 약 70~80 μm 정도의 비교적 큰 공극(연속 또는 불연속)이 상당히 균일하게 형성·분포되어있음을 확인하였다(더 적은 PVA 농도 젤은 기공 형성이 잘 안됨). 이는 향후 미생물이 flocc 또는 biofilm을 형성하여 성장 및 대사 작용을 원활히 할 수 있는 충분한 공극 및 크기로 판단되어 이후의 모든 실험에 PVA 농도를 20 wt%로 고정하였다.

3.2. PVA-첨가제 하이드로젤

3.2.1. 아미노산

분자량이 작고 큰 두 종류의 아미노산을 첨가제로 첨가하여 젤을 제조하였다. 본질적으로 cross-linking이 되는 PVA에 상대적으로 작은 분자를 주입한 상태에서 강한 교반으로 crosslinking을 유도함으로써 기계적 탄성, 기공구조, 팽윤 및 함수율 변화를

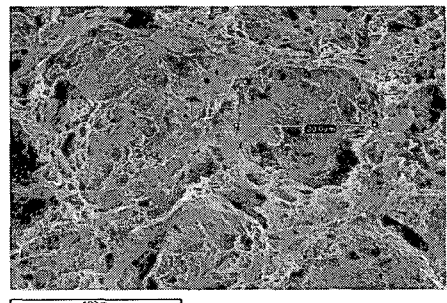
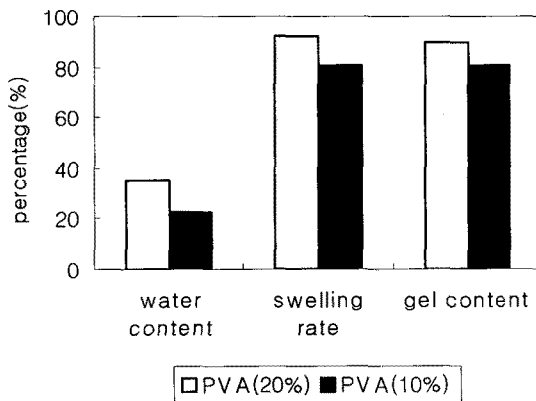


Fig. 2. Typical, physical properties of PVA gel (20 wt%) and its SEM photograph (×1000).

조사한 것이다(Fig. 3과 4). Glycine은 30%에 못 미치는 낮은 함수율을 보인 반면 methionine은 전반적으로 그 보다 높은 30~40%내외의 함수율을 보였다. 팽윤은 함수율과 반대 경향을 보이며 methionine의 경우 젤함량이 glycine보다 높았다. Glycine은 작은 분자구조로 말미암아 PVA sol 상태에서 가교가 일어날 때 훨씬 compact한 네트워크 구조를 형성하는 것 같다. 상대적으로 큰 분자인 methionine은 cross-linking 구조를 상대적으로 헐겁게 만들어 수분 흡수에 유리해 보인다. 적절한 분자수보다 많은 양의 methionine은 가교보다 반응없이 배제되는 분자의 수가 증가함으로 함수율에 큰 영향을 주지 않는다고 사료된다. 한편 독립적인 잔류분자가 증가하면 crosslinking에 의한 탄성이 줄어(팽윤율도 함께 감소) 다소 딱딱한 재질특성을 나타내었다. 본 실험에

서는 30%이상 첨가제를 투여했을 때 gel 자체의 형성이 어려우며 그에 따라 물성측정도 불가하였다. 첨가제의 농도에 따라 팽윤율의 변화를 살펴보니 극대값(92%, glycine)이 존재하였다. 팽윤은 과다한 물이 존재할 때 젤구조가 물을 흡수하는 용량을 측정하는 것으로 가교분자들이 적으면 치밀한 cross-linking 구조가 형성되기 어려워 팽윤에 한계가 생기고, 일단 충분한 crosslinking 구조가 형성되면 구조적 한도 내에서 되도록 많은 가교성 분자들을 수용하고자 하나 지나치게 많으면 가교반응에서 배제된 미반응 분자들이 친수성 정도에 따라 물의 유입을 방해할 수 있다고 사료된다. 따라서 첨가제 종류에 따른 팽윤 최적치가 존재하였다(예를 들어 glycine, 92%; ascorbic acid, 71% 등). 특별히 아미노산을 첨가제로 사용했을 때 그 화학구조식(NH-terminal,

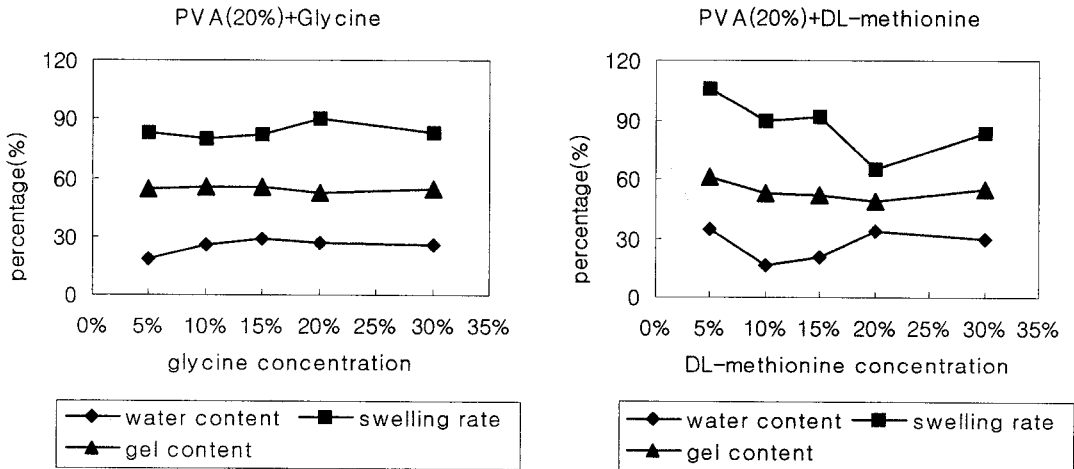


Fig. 3. Comparison of PVA/amino acid hydrogels:crosslinkers are DL-methionine and glycine.

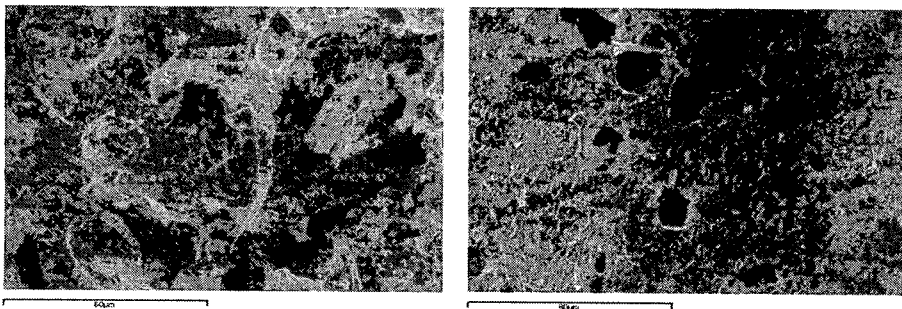


Fig. 4. SEM photographs for PVA/15%-Glycine(left) and PVA/5%-DL-methionine (right)(×1000).

COOH-terminal, H, alkyl group으로 구성)에서 예측할 수 있듯이 각 방향으로 수소결합 또는 -O- 결합(화학적 가교), 단순 물리적 가교까지 다양하고도 치밀한 가교구조가 만들어질 수 있기 때문에 팽윤율이 높다고 사료된다. 뒤에 언급되겠지만 아미노산 가교구조가 다른 첨가제보다 월등히 높은 팽윤성(90%)을 나타내었다.

3.2.2. 산류

산류는 친수성이 큰 데 비하여 흡수율은 10~30%로 낮은 편이었으며 특히 boric acid의 경우 제조 과정에서 반응이 급속히 진행되면서 불이 배제되었다. 이에 따라 공극의 밀도도 낮게 형성되었으며 상대적으로 젤 함량이 약 71~76.7%로 높았다. 구연산의 하이드로젤은 단단하고 평균 공극이 10~15 μm로 나타났다(Fig. 5와 6 참조).

3.2.3. 비타민류

PVA-L-ascorbic acid(Fig. 7)는 비교적 높은 흡수율을 보인 겔로서 농도 5%에서 최고 43.3%를 나타내었다. 젤 함량도 평균이상이고, Fig. 8의 하이드로젤의 단면상을 나타낸 사진에서 볼 수 있듯이 기공 크기가 약 50~70 μm이며 또한 고르게 분포되어 있어 이는 향후 미생물을 고정화 담체로의 활용에 매우 잘 부합하리라고 사료된다. L-ascorbic acid와 nicotinamide는 가교 시 ring에 의해 조금 bulky한 구조를 가질 것으로 예상되며 그에 따른 높은 흡수율 때문에 팽윤은 잘 되지 않는 것으로 나타났다. Nicotinamide젤은 젤 함량이 다른 첨가제에 비해 매우 높게 측정이 되었는데 이는 boric acid 때와 마찬가지로 급속한 가교결합으로 수분을 잃어 물리적 강도가 높아진 것으로 판단되며 공극크기는 약 30

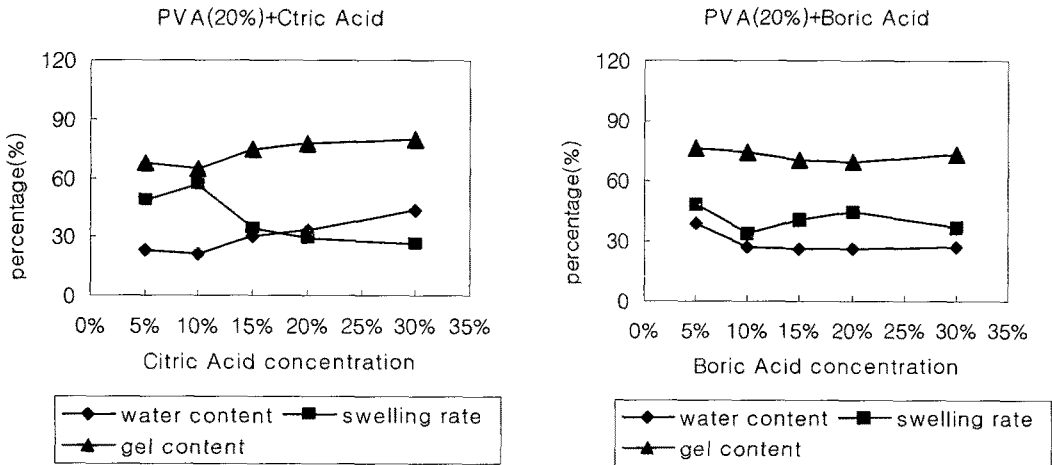


Fig. 5. Comparison of PVA/organic acid hydrogels: crosslinkers are citric acid and boric acid.

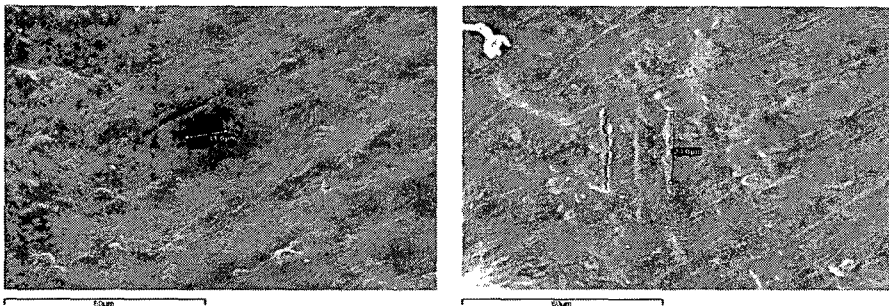


Fig. 6. SEM photographs for PVA/30%-Citric acid(left) and PVA/5%-Boric acid(right) hydrogels(×1000).

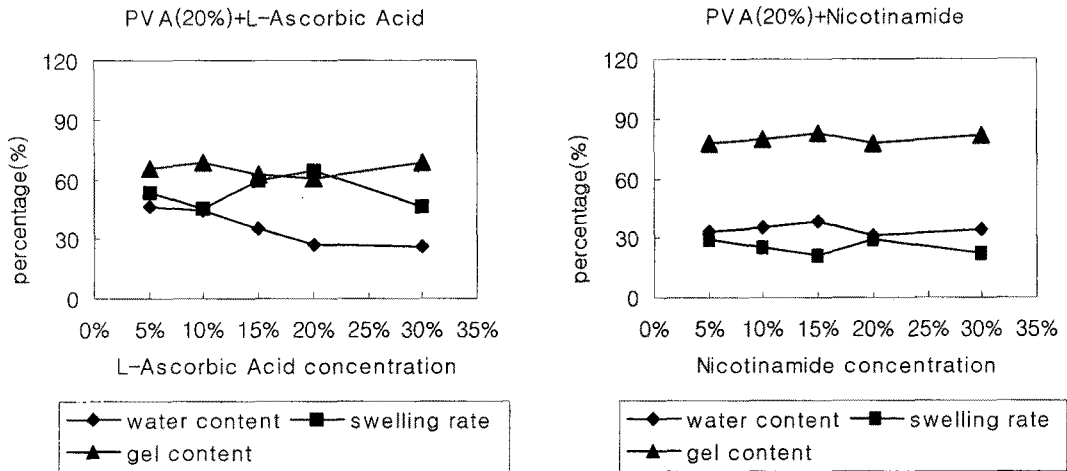


Fig. 7. Comparison of PVA/vitamin hydrogels:crosslinkers are L-ascorbic acid and nicotinamide.

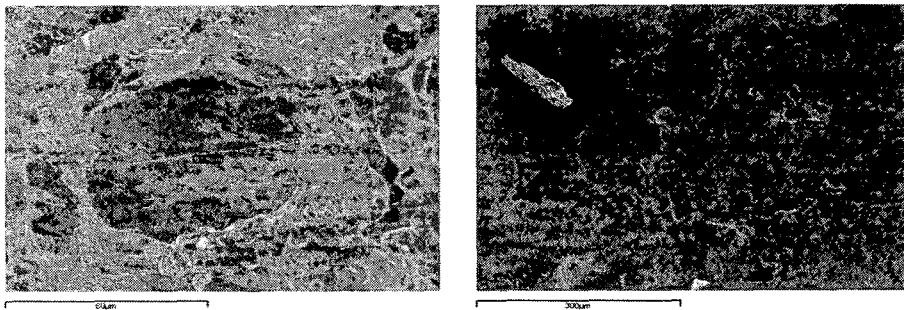


Fig. 8. SEM photographs for PVA/5%-L-Ascorbic Acid(left) and PVA/15%-Nicotinamide Acid(right) hydrogels($\times 1000$).

~40 μm 로 측정되었지만 균일성이 떨어지며 단면도 ascorbic acid 보다 단단하였다.

3.2.4. 당류

당류인 포도당과 전분의 대조적 첨가제를 사용한 결과를 Fig. 9 및 10에 보였다. 단분자인 포도당은 물에 대한 용해도가 매우 커서 함수율과 팽윤율을 측정하는 과정 중 수분을 흡수하였을 때 젤 구조가 매우 약해짐을 확인한 반면 포도당의 고분자 형태인 전분은 역시 고분자인 PVA와 물리화학적 가교가 잘 이루어져 적당한 탄성과 강도를 보여주었다. 그러나 높은 젤 함량에 비해 팽윤과 함수율은 낮은 수치를 보였다. Fig. 10을 보면 PVA/전분 하이드로젤의 기공크기는 70~80 μm 으로 형성되어있으며 포도당에 비해 기공형성이 유리함을 알 수 있다.

3.2.5. 첨가제 분자량 vs 기공 및 재질탄성 vs 팽윤율

고찰한 인자들의 상관성을 Fig. 11에 나타내었다. 여러 부류의 첨가제로 제조한 젤의 특성을 요약하면 수분함량과 팽윤율은 서로 대조적인 추세이며 젤 함량과는 그다지 상관성이 없다고 사료된다. 첨가제의 농도를 높이면 첨가제가 친수성일 때 수분함량이 크고 소수성이 강하면 낮은 함수량을 보이는 추세였다. 전반적으로 첨가제분자량의 크기가 클 때 기공의 크기도 커지는 경향을 보였으나 단순히 큰 분자량보다 분자의 bulkiness, 소수성 정도가 클 때 그 상관성이 높은 것으로 보였다. 예로서 구연산은 ascorbic acid보다 분자량은 크지만 bulky하고 소수성이 큰 ascorbic acid 젤이 훨씬 큰 기공구조를 보였다. 재질의 탄성도는 팽윤율과 매우 큰 상관도

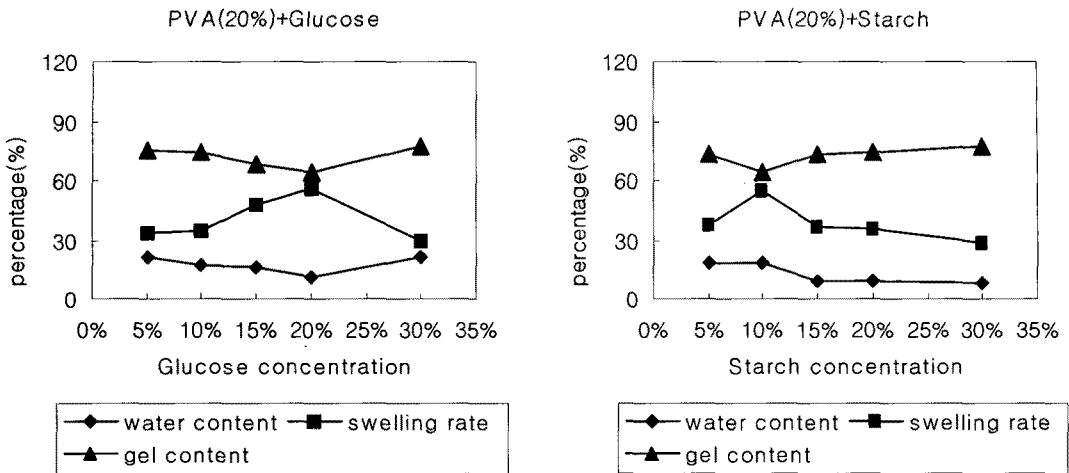


Fig. 9. Comparison of PVA/sugar hydrogels:crosslinkers are glucose and starch.

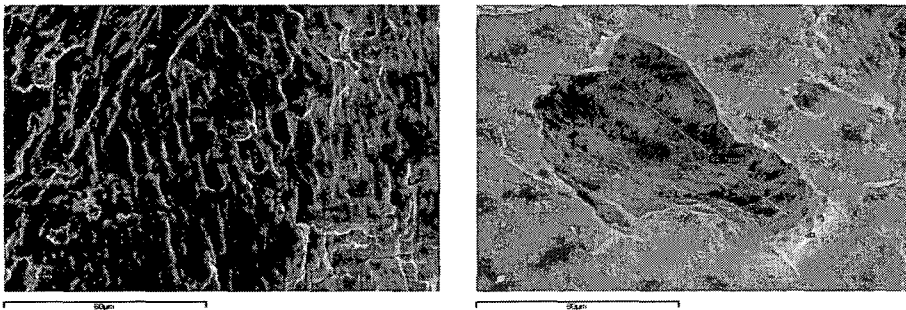


Fig. 10. SEM photographs for PVA/30%-Glucos(left) and PVA/10%-Starch hydrogels(x1000).

를 나타내었다.

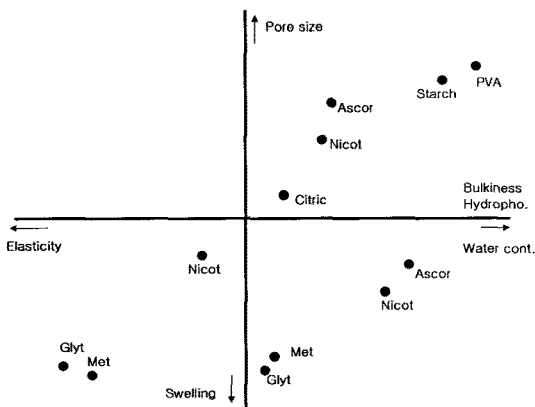


Fig. 11. Correlations between key factors affecting gel characteristics.

3.3. 미생물 담지 실험

첨가제 L-ascorbic acid와 citric acid를 사용하여 제조한 하이드로젤에 2.2에서 기술한 생물 담지법에 따라 *Pseudomonas*균을 부착하였다. Fig. 12에 phenanthrene을 대상 화합물로 하여 생분해 실험한 결과를 나타내었다. 미생물 담지 후 72-96 h 동안 미생물은 급속히 증가하였고 그 이후 미생물 부착이 정체기에 들어섰으며 그 시간 동안 비례하여 phenanthrene 농도가 감소하였다. 즉, 그 기간동안 균체의 활발한 성장과 생분해가 일치하여 발생하였으며 이후의 생분해는 그 속도가 현저히 저하됨을 보아 생분해 관련 효소의 작용이 성장기부터 시작되고 있다고 볼 수 있었다. 하이드로젤에 부착된 미생물량은 L-ascorbic acid의 경우 0.257 mg/g-hydrogel, citric acid 경우 0.193 mg/g-hydrogel로 나타났다. 분해율은

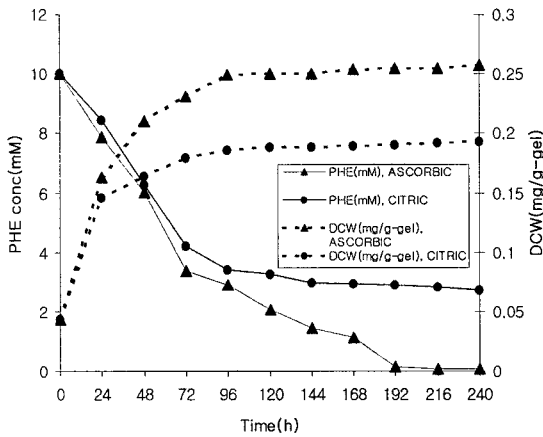


Fig. 12. Microbial attachment on PVA-additive(ascorbic acid or citric acid) hydrogels and degradation of phenanthrene over time.

각각 99%, 70%로서 ascorbic acid를 첨가제로 한 경우가 월등히 높았다.

4. 결론

CGA 기법을 사용하여 PVA 20 wt%를 기준으로 하여 첨가제농도에 따라 제조된 하이드로젤의 재료적 특성을 함수율, 젤 함량, 팽윤율, 표면 관찰을 통하여 고찰하였다. 단순한 foaming기법으로도 공극이 크고 고르고 생체부착 및 재료적 특성이 좋은 하이드로젤을 제조할 수 있었다.

아미노산을 첨가제로 사용시 제조된 젤은 아미노산이 가교구조를 보다 치밀하게 형성해 주어 팽윤율에서 압도적으로 높은 수치를 보였다. 아미노산이 소유한 아민, 카르복시기와 수소, 알킬기가 수화 및 수소결합을 촉진하여 고밀도의 가교구조를 형성할 수 있다고 사료된다. Boric acid나 전분을 첨가제로 쓴 경우 빠른 탈수반응으로 평균보다 훨씬 낮은 함수율을 보였으며 또한 그에 부합하여 높은 젤함량으로 비탄성의 단단한 젤을 형성하였다. Bulky한 ascorbic acid나 전분이 첨가제로 쓰이면 대체로 형성된 기공이 크고 (원래 PVA 단독 하이드로젤의 공극크기와 비슷함) nicotinamide와 같이 소수성이 다소 큰 첨가제가 구조에 삽입되면 공극을 확대하는 것으로 나타났다. 이는 소수성에서 비롯한 물의 배척으로 팽윤성도 줄게 하는 것 같다. 친수적인 Boric acid의 젤이 nicotinamide 젤과 함수율은 비슷하나 팽윤성이 비교적 좋은 것과 대비된다.

첨가제의 분자량은 가교구조의 크기나 밀도에 거의 영향을 주지 못하는 것으로 보이나 기공의 크기에는 관련성이 커보이며, 첨가제의 친·소수성, 반응 또는 물리적결합에 영향을 주는 관능기, 분자의 bulky여부가 중요한 인자로 생각된다. SEM 사진으로 분석한 기공의 크기는 methionine이 약 20 μm , citric acid가 약 10~15 μm , L-ascorbic acid가 약 50~70 μm , nicotinamide가 약 30~40 μm , starch는 약 70~80 μm 였다. 분자량 차이가 거의 없는 ascorbic acid 젤과 citric acid 젤을 비교할 때 고리구조가 갖는 소수성 때문에 bulky해져서 ascorbic acid 기공이 구별되게 큰 것을 알 수 있다. 관능시험을 종합해 보면, 아미노산류, 당당류의 가교젤은 탄성이 좋고 nicotinamide, 산류의 젤이 고농도에서 딱딱하고 비탄력적인 것으로 나타났다. 탄성도와 함수율/팽윤율은 상당한 상관성을 보이고 있다. 생분해 예비실험에서 20% L-ascorbic acid를 사용한 PVA젤의 생물담지력은 0.26mg/g-hydrogel였고, 변형없이 phenanthrene에 대한 생분해율이 100% (240 h)에 달하여 분해성과 내구력에서 좋은 응용가능성을 보였다.

참고 문헌

- 1) Kim C. H., Lee J. B., Kim D. H., Hwang J. M., Cho C. S., Choi Y. H., Chung D. W., 1999, Synthesis and characteristics of photo-crosslinkable hydrogel for microbial immobilization, *J. Ind. Eng. Chem.*, 10(6), 852-856.
- 2) Kim G. W., 2005, Hyaluronic Acid-Based Hydrogel Synthesis and Its Applications in Bone and Vascular Tissue Regenerations, Dept. of Chemical Engineering, Seoul National University, Seoul.
- 3) Ensore D. J., Hopfenberg H. B., Stannett V. T., 1977, Effect of particle size on the mechanism controlling n-hexane sorption in glassy polystyrene microspheres, *J. Polym. Sci.*, 18(8), 793-800.
- 4) Hariharan D., Peppas N. A., 1994, Modelling of water transport in ionic hydrophilic polymers, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 32, 1093-1103.
- 5) Kim M. R., 2002, Temperature-responsive and degradable hyaluronic acid/pluronic composite hydrogels for controlled release of human growth hormone, M. S. Dissertation, Dept. Biological Science, KAIST, Daejeon.
- 6) Park C. H., Chung I. S., 1999, Concentration of virus for vaccine development using pH/temperature-sensitive hydrogel, M. S. Dissertation, Dept. Chem.

- Eng., Kyung Hee University, Seoul.
- 7) Yoo M. K., Sung Y. K., 1998, Formation of complex between polyelectrolytes and pH/temperature sensitive copolymers, *J. Chem. Sci.*, 42(1), 84-91.
 - 8) Feil H., Bae Y. H., Feijen J., Kim S. W., 1992, Mutual influence of pH and temperature on the swelling of ionizable and thermosensitive hydrogels, *Macromolecules*, 25, 5528-5530.
 - 9) Baker J. P., Siegel R. A., 1996, Hysteresis in the glucose permeability versus pH characteristic for a responsive hydrogel membrane, *Macromol. Rapid Comm.*, 17, 409-415.
 - 10) Wu J. Z., Sassi A. P., Blanch H. W., Prausnitz J. M., 1996, Partitioning of proteins between an aqueous solution and a weakly-ionizable polyelectrolyte hydrogel, *Polymer*, 37, 4803-4808.
 - 11) Park T. G., Hoffman A. S., 1992, Synthesis and characterization of pH-and/or temperature-sensitive hydrogels, *J. Appl. Pol. Sci.*, 46, 659-671.
 - 12) Jung S. Y., 2004, Studies on the preparation and characterization of Poly(vinylalcohol)-Poly(acrylicacid) hydrogel, M. S. Dissertation, Dept. of Chemical Engineering, Hannam University, Daejeon.
 - 13) Donaldson E., Cuy J., Nair P., Ratner B., 2005, Poly(vinyl alcohol)-Amino acid hydrogels fabricated into tissue engineering scaffolds by colloidal gas aphon technology, *J. Macromol. Symp.* 227, 115-122.
 - 14) Sebba F., 1987, *Foams and Biliquid Foams: Aphrons*, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey.
 - 15) Yoon M. H., Cho D., 2007, A study on preparation of colloidal gas aphon and stability, *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, 29(6), 670-677.