

내열특성 개선을 위한 폴리(비닐 알코올) 수화젤의 화학 가교와 방사선 가교에 관한 연구

박경란 · 노영창[†]

한국원자력연구소 방사선이용연구부

(2004년 11월 15일 접수, 2004년 12월 29일 채택)

Study on the Chemical and Radiation Crosslinking of Poly(vinyl alcohol) Hydrogels for an Improvement of Heat Resistance

Kyoung Ran Park and Young Chang Nho[†]

Radiation Application Division,

Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 305-353, Korea

(Received November 15, 2004; accepted December 29, 2004)

초록 : 화학적 가교와 방사선 가교에 의해 내열특성을 가진 PVA 수화젤을 제조하였다. 제조된 수화젤의 젤화율, 팽윤도와 젤강도 같은 기계적 특성을 측정하였다. 젤화율은 화학적 가교 반응시간과 방사선 조사선량이 증가할수록 증가하였고, 화학적 가교 후에 방사선 가교를 했을 경우에 화학적 가교만 했을 때보다 높은 값을 보였다. 젤강도는 화학적 가교 반응시간이 증가할수록 증가하였고, 방사선 조사선량이 감소할수록 증가하였다. 5시간 화학적 가교만 한 수화젤과 화학적 가교 후에 방사선 가교를 한 수화젤이 고온에서의 내열특성이 우수하였다.

Abstract: The PVA hydrogels were prepared by the chemical and irradiation method to improve the heat resistance of these hydrogels at the high temperature. The physical properties such as the gel content, the degree of swelling and the gel strength for the synthesized hydrogels were examined. Gel content increased as the chemical reaction time and the irradiation dose increased, and gel content of the hydrogels were higher when the two-steps of chemical and irradiation method were used rather than only the chemical method. Gel strength increased as the chemical reaction time increased, and as the irradiation dose decreased. The hydrogels prepared by the chemical reaction for 5 hours and the two-steps had the heat resistance at the high temperature.

Keywords: poly(vinyl alcohol), radiation, chemical crosslinking, heat resistance.

1. 서론

생체의학 분야에서 천연 물질과 인공 물질로 생체 조직을 대신 하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 생체 의학적 응용 면에서 이러한 목적에 가장 적합한 물질 중 하나가 수화젤(hydrogel)이다. 수화젤은 혈액, 체액 및 생체조직과 접촉했을 때 우수한 생체적합성을 갖는다. 그래서 수화젤은 약물전달시스템, 상처치료용 드레싱, 콘택트 렌즈, 인공 연골, 막 등의 응용 분야에서 많은 연구가 수행되고 있다.^{1,4}

수화젤은 대개 두 개 이상의 조성으로 이루어지는데, 그 중 하나는 친수성 고분자이다. 친수성 고분자의 고분자 사슬들이 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, -CONH₂, -CONH-, -SO₃H 기능기들과 물 사이의 수화화 삼투압 현상, 모세관 현상의 작용 때문이다. 또한, 친수성 고분자로 제조된 수화젤이 물에 용해하지 않는 이유는 정전기적 작용과 친

유성 작용 때문이기도 하다. 하지만 대부분은 고분자 사슬 사이에 공유결합을 하기 때문이다.⁵

폴리(비닐 알코올)(PVA)은 다양한 수화젤과 막(membrane)의⁶⁻¹⁰ 제조에 자주 사용되어왔다.¹¹ PVA 수화젤은 우수한 생체적합성을 갖고 있어 생체의학 분야에서의 응용이 증가하고 있다.

PVA 수화젤은 PVA 수용액의 동결융해(freezing and thawing)의 반복으로 얻을 수 있는데,^{12,13} 이렇게 제조된 수화젤은 비교적 약한 물리적 가교로 이루어져 55 °C의 온도에서 용해된다. 그리고 글루타랄데히드(glutaraldehyde)에 의한 화학적 가교에 의해 PVA 수화젤을 얻을 수 있는데,¹⁴ 이렇게 제조된 수화젤은 끓는 물에서 용해된다. 제조된 수화젤이 생체의학 분야에서 이용되려면 고압증기반응기(autoclave)에서나 끓는 물에서의 증기멸균과정(steam sterilization)을 견뎌내야 한다. 따라서 PVA 수화젤의 고온에서의 내열성은 매우 중요하다.

본 연구에서는, 화학적 가교와 방사선 가교 방법을 이용하여 고온의 물에서도 내열성을 갖는 PVA 수화젤을 제조하고자 하였다. 제조된 수화젤의 젤화율, 팽윤도와 젤강도같은 기계적 특성을 측정하였다. 제조된 수화젤의 고온 내수성은 70, 80, 90, 100, 120 °C의 물에 20분간 침지시킨 후에 젤화율과 팽윤도, 젤강도를 측정함으

[†]To whom correspondence should be addressed. E-mail: ycnho@kaeri.re.kr

로써 알아보았다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

폴리(비닐 알코올)(PVA)은 분자량(M_w) $8.5 \times 10^4 \sim 1.46 \times 10^5$, 가수분해정도(degree of hydrolysis)는 99%인 것을 Aldrich사(WI, USA)에서 구입하여 사용하였다. 포름알데히드(formaldehyde) 수용액은 Showa사(Tokyo, Japan), 황산(sulfuric acid)은 Oriental사(Seoul, Korea), 무수 황산나트륨(sodium sulfate anhydrous)은 Shinyo사(Osaka, Jaan)에서 구입하여 사용하였다. 사용된 고분자는 정제과정 없이 사용되었고, 사용된 물은 3차 증류수이다.

2.2 수화젤의 제조 방법

PVA를 증류수에 녹여 20 wt% PVA 수용액을 제조하였다. 이 때 PVA는 121 °C의 고압증기반응기(autoclave)에서 50분간 용해시켰다. 제조된 PVA 수용액을 용기(petri dish, 87×15 mm)에 12 g 붓고, 상온(25 °C)에서 24시간 동안 건조시켜 PVA 필름을 제조하였다.

1 L의 증류수에 60 g의 포름알데히드 수용액, 50 g의 황산, 300 g의 무수황산나트륨을 녹여 화학가교 용액을 제조하였다. 제조된 화학가교 용액에 PVA 필름을 넣고 60 °C에서 0.5, 1, 3, 5시간 반응시켰다. 미반응 포름알데히드 수용액을 제거하기 위해 반응이 끝난 PVA 수화젤을 증류수에 담아 60 °C에서 12시간 이상 세척하였다. 세척 후에 50, 100, 150, 200 kGy의 조사선량으로 전자선을 조사하였다. 전자선 조사 기기명은 EVL-4(eb-tech사, Korea)로 조사 조건은 1.0 MeV, 2.75 mA이었다.

2.3 특성 평가

2.3.1 젤화율

가교 반응에 참여하지 않은 고분자를 제거하기 위해 제조된 수화젤을 70, 80, 90, 100, 120 °C의 물에 침지시킨다. 침지된 수화젤을 꺼내어 표면의 물을 닦아낸다. 그리고 진공 오븐에 넣어 70 °C에서 48시간 건조하여 무게를 잰다. 이 때의 무게가 가교된 젤의 무게이다. 건조된 젤의 무게를 W_d 로, 처음 사용한 고분자 무게를 W_i 로 나타낸다.

$$\text{젤화율 (\%)} = \frac{W_d}{W_i} \times 100 \quad (1)$$

식 (1)을 이용하여 건조된 젤의 무게 (W_d)와 처음 사용한 고분자 무게 (W_i)로부터 젤화율을 계산하였다.

2.3.2 팽윤도

팽윤도는 함수율로 나타낼 수 있다. 제조된 수화젤을 70, 80, 90, 100, 120 °C의 물에 침지시킨다. 침지된 수화젤을 꺼내어 표면의 물을 닦아낸 후, 무게를 잰다. 이 때의 무게가 팽윤된 젤의 무게 (W_s)이다. 무게를 잰 후, 팽윤된 젤을 진공 오븐에 넣어 70 °C에서 48시간 건조하여 무게를 잰다. 건조된 젤의 무게를 W_d 로 나타낸다.

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

식 (2)를 이용하여 팽윤된 젤의 무게 (W_s)와 건조된 젤의 무게 (W_d)로부터 팽윤도를 계산하였다.

2.3.3 젤강도

INSTRON Series IX(Instron Co., Universal Testing System Model 4400)를 이용하여 제조된 수화젤의 인장강도를 측정하였다. 제조된 수화젤은 생체의학 분야에서 이용되려면 고압증기반응기(autoclave)에서나 끓는 물에서의 증기멸균과정(steam sterilization)을 견뎌내야 하는데, 이런 과정을 거친 후에도 이용하는데 적합한 젤강도를 가져야 한다. 인장강도를 측정하기 위한 수화젤 시편의 폭은 10 mm, 길이는 60 mm이었다. 인장강도 측정시 cross head speed는 15 mm/min, span의 길이는 30 mm로 하였다.

3. 결과 및 토론

3.1 물성

Figure 1은 PVA 수용액으로부터 건조하여 제조한 PVA 필름을 0.5, 1, 3, 5시간 화학가교한 후에 50, 100, 150, 200 kGy로 전자선을 조사한 PVA 수화젤의 젤화율을 보여준다. 젤화율 측정 시 물의 온도는 70 °C였다. 제조된 PVA 수화젤의 젤화율은 화학가교반응 시간이 길어질수록, 방사선 조사선량이 증가할수록 높은 값을 가졌다. 가교반응은 라디칼 반응으로¹⁵ 고분자 사슬에 가교반응을 할 수 있는 라디칼이 형성되어야 하는데, 방사선 조사에 의한 고에너지가 반응을 일으키는 구동력이 된다. 큰 에너지를 받을수록 라디칼반응이 더 활성화되어 가교가 더 많이 일어나게 된다. 따라서 조사선량이 큰 경우가 더 큰 젤화율을 나타낸다. 화학가교 후 방사선 조사에 의해 젤화율의 향상을 가져왔다. 젤화율은 조사선량이 증가할수록 증가하지만, 젤화율이 100%에 이르지 못하는 것은 가교가 일어남과 동시에 잔존하는 산소의 존재 하에서 산화분해에 기인한 사슬 절단도 동시에 일어났기 때문이다.¹⁶

Figure 2는 Figure 1의 PVA 수화젤의 팽윤도를 보여준다. 팽윤도 측정 시 물의 온도는 70 °C였다. 화학가교반응 시간이 길어질수록, 방사선 조사선량이 증가할수록 낮은 팽윤도를 가졌다. Figure 1에서 높은 젤화율을 보였던 수화젤이 Figure 2에서는 낮은 팽윤도 값을 갖는 것을 알 수 있는데, 이와 같은 현상은 가교가 진행

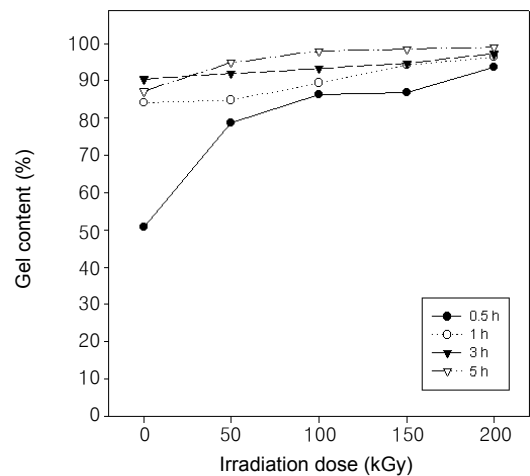


Figure 1. Gel content of PVA hydrogels synthesized by irradiation after chemical crosslinking.

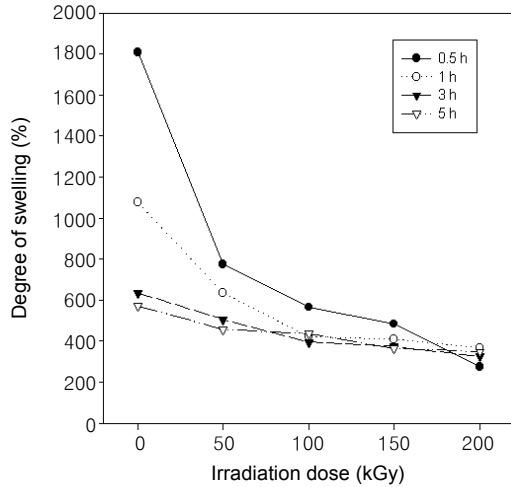


Figure 2. Degree of swelling of PVA hydrogels by irradiation after chemical crosslinking.

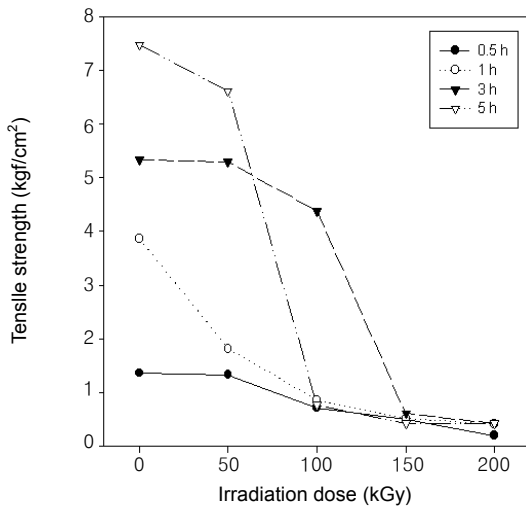


Figure 3. Tensile strength of PVA hydrogels synthesized by irradiation after chemical crosslinking.

될수록 가교된 3차원 망상구조가 증가하여 겔 내부에 물을 함유할 수 있는 체적이 감소하기 때문이다. 따라서 가교가 많이 진행되어 겔화율이 높은 경우에 팽윤도는 겔화율과 반비례적으로 감소하였다.^{17,18}

Figure 3은 Figure 1의 PVA 수화젤의 젤강도를 보여준다. 화학가교만 한 수화젤은 화학가교반응 시간이 증가할수록 높은 젤강도를 갖고, 화학가교 후 방사선 조사한 수화젤은 방사선 조사선량이 증가할수록 낮은 젤강도 값을 보였다. 3시간 화학가교 후 방사선 조사한 수화젤은 100 kGy 이상의 조사선량에서, 5시간 화학가교 후 방사선 조사한 수화젤은 50 kGy 이상의 조사선량에서 젤강도가 급격히 떨어졌다. 이는 방사선 조사선량이 증가할수록 가교 밀도가 높아지면서 PVA 수화젤은 부서지기 쉽고(brittle), 딱딱한(stiff) 상태가 되어 젤강도가 감소하게 된다.¹⁹ 따라서, 화학가교만 한 수화젤이 화학가교 후 방사선을 조사한 수화젤보다 높은 젤강도 값을 가졌다.

3.2 고온 내수성 평가

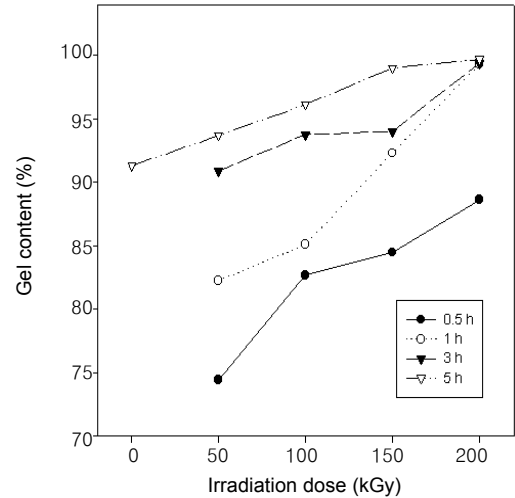


Figure 4. Gel content in water of 120 °C of PVA hydrogels synthesized by irradiation after chemical crosslinking.

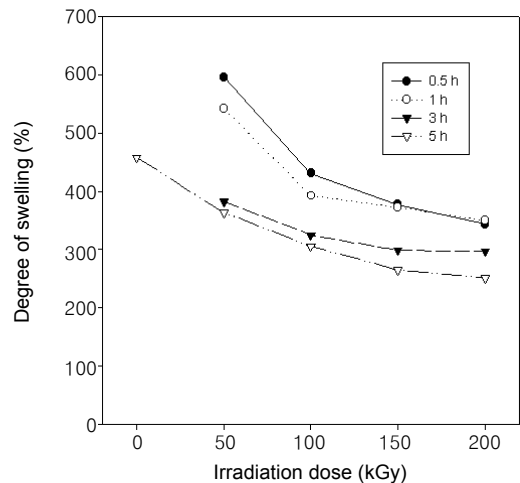


Figure 5. Degree of swelling in water of 120 °C of PVA hydrogels synthesized by irradiation after chemical crosslinking.

제조된 수화젤의 고온 내수성은 70, 80, 90, 100, 120 °C의 물에 20분간 침지시킨 후에 꺼내어 젤화율과 팽윤도, 젤강도를 측정함으로써 알아보았다.

Figure 4는 PVA 수용액으로부터 건조하여 제조한 PVA 필름을 0.5, 1, 3, 5시간 화학가교한 후에 50, 100, 150, 200 kGy로 전자선을 조사한 PVA 수화젤의 120 °C 물에서의 젤화율을 보여준다. 화학가교만 한 수화젤의 경우에는 5시간 화학가교한 수화젤만이 120 °C의 물에서도 녹지 않고 90% 이상의 젤화율을 보여 내수성을 갖는 것을 확인하였다. 화학가교만으로는 고온 내수성을 갖지 못했던 0.5, 1, 3시간 화학가교한 수화젤은 방사선 조사 후에 120 °C의 물에서도 녹지 않고 70% 이상의 젤화율을 보여 내수성을 갖게 되었음을 확인할 수 있었다. 이 때 PVA 수화젤의 젤화율은 화학가교 시간이 길수록 증가하였고, 방사선 조사선량이 증가할수록 높은 젤화율을 보였다.

Figure 5는 Figure 4의 PVA 수화젤의 120 °C 물에서의 팽윤도를 보여준다. 화학가교 시간이 길수록, 방사선 조사선량이 증가할수

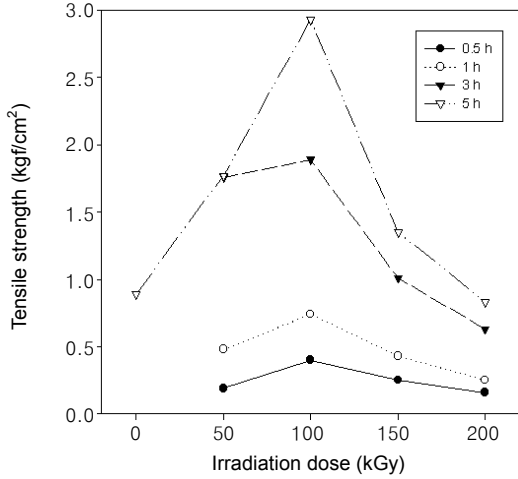


Figure 6. Tensile strength in water of 120 °C of PVA hydrogels synthesized by irradiation after chemical crosslinking.

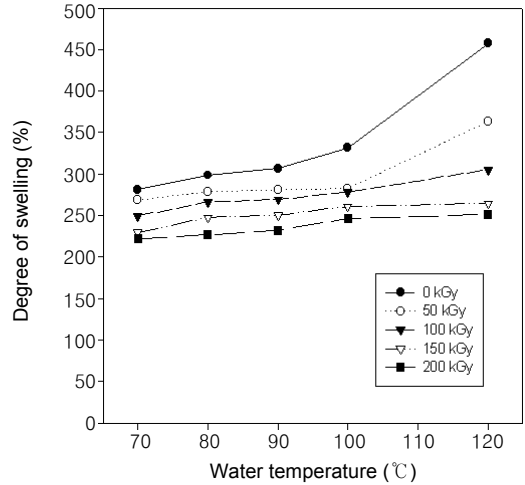


Figure 8. Degree of swelling of PVA hydrogels synthesized by irradiation after chemical crosslinking for 5 h vs. water temperature.

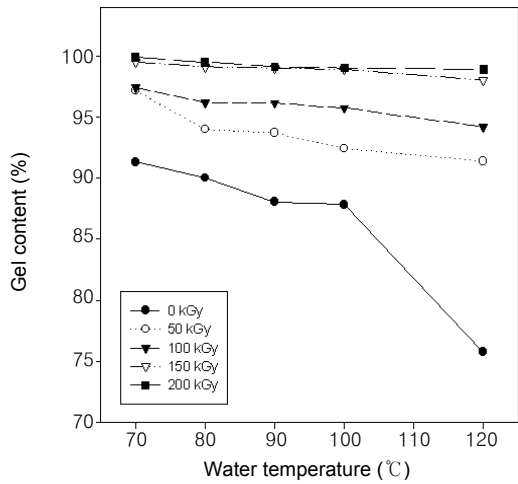


Figure 7. Gel content of PVA hydrogels synthesized by irradiation after chemical crosslinking for 5 h vs. water temperature.

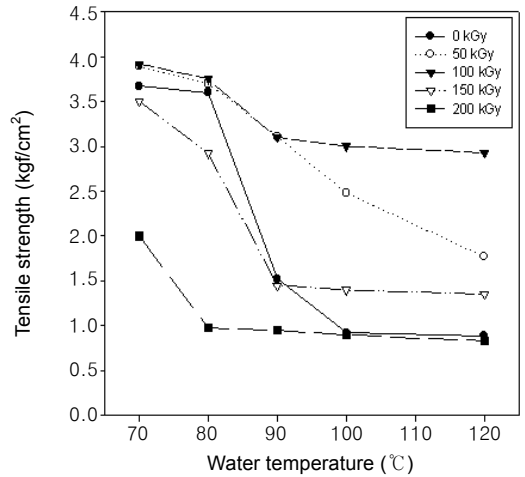


Figure 9. Tensile strength of PVA hydrogels synthesized by irradiation after chemical crosslinking for 5 h vs. water temperature.

록 낮은 팽윤도를 보였다. Figure 4에서 높은 젤화율을 보였던 수화젤이 Figure 5에서는 낮은 팽윤도 값을 갖는 것을 알 수 있었다.

Figure 6은 Figure 4의 PVA 수화젤의 120 °C 물에서의 젤강도를 보여준다. 120 °C의 물에 20분간 침지시킨 후에 꺼내어 젤강도를 측정하였다. 화학가교 시간이 길수록 높은 젤강도 값을 가졌고, 방사선 조사선량이 100 kGy까지 증가할수록 젤강도도 증가하다가 그 이상의 조사선량에서는 가교밀도가 높아지면서 수화젤이 부서지기 쉽고, 딱딱한 상태가 되어 젤강도가 감소하였다.

Figure 7은 PVA 수용액으로부터 건조하여 제조한 PVA 필름을 5시간 화학가교한 후에 50, 100, 150, 200 kGy로 전자선을 조사한 PVA 수화젤의 물 온도에 따른 젤화율을 보여준다. 방사선 조사선량이 증가할수록 젤화율은 증가하고, 물의 온도가 높아질수록 낮은 젤화율 값을 가졌다. 화학가교 후 방사선을 조사한 수화젤이 화학가교만 한 수화젤보다 높은 젤화율을 가졌다.

Figure 8은 Figure 7의 PVA 수화젤의 물 온도에 따른 팽윤도를 보여준다. 방사선 조사선량이 증가할수록 팽윤도는 감소하고, 물의 온도가 높아질수록 높은 팽윤도 값을 가졌다. 화학가교 후 방

사선 조사한 수화젤이 화학가교만 한 수화젤보다 낮은 팽윤도를 가졌다. Figure 7에서 가교가 많이 진행되어 젤화율이 높은 경우에 팽윤도는 젤화율과 반비례적으로 감소하였다.

Figure 9는 Figure 7의 PVA 수화젤의 물 온도에 따른 젤강도를 보여준다. 물의 온도가 높아질수록 낮은 젤강도 값을 가졌고, Figure 6의 결과와 마찬가지로 방사선 조사선량이 100 kGy까지 증가할수록 젤강도도 증가하다가 그 이상의 조사선량에서는 젤강도가 감소하였다.

4. 결론

본 연구는 PVA의 고온 내수성을 향상시키는 데 화학가교 방법과 방사선 가교 방법을 이용하였다. 제조된 수화젤의 화학가교 시간과 방사선 조사선량에 따른 물성과 고온의 물에서 PVA 수화젤이 내수성을 갖는지 젤화율, 팽윤도, 젤강도로 알아보았다. 화학가교 시간과 방사선 조사선량이 증가할수록 젤화율은 증가하였다. 화학가교 후 방사선 조사에 의해 젤화율의 향상을 가져왔다.

화학가교만 한 수화젤은 화학가교반응 시간이 증가할수록 높은 젤강도를 갖고, 화학가교 후 방사선 조사한 수화젤은 방사선 조사선량이 증가할수록 낮은 젤강도 값을 보였다. 이 중에 고온 내수성을 갖는 수화젤은 5시간 화학가교만 한 수화젤과 화학가교 후 방사선을 조사한 수화젤이었다. 이 수화젤들은 120 °C의 물에서도 내수성을 갖고 있음을 확인하였다. 따라서, 화학가교 방법과 방사선 가교방법을 이용하여 PVA 수화젤의 고온 내수성을 향상시키려면, 화학가교 후에 방사선 가교를 하는 것이 가장 효과적이었다.

감사의 글 : 본 연구는 과학기술부 원자력연구개발사업에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. F. H. Silver, and Ch. Doillon, *Biocompatibility. Interactions of Biological and Implantable Materials*, VCH Publ. Inc., New York, 1989.
2. N. A. Peppas, *Hydrogels in Medicine and Pharmacy*, Boca Raton, Editor, CRC Press. Inc., Florida, Vol 1-3 (1986, 1987).
3. B. D. Ralner, *Biomedical Applications of Hydrogels: Review and Critical Appraisal*, D. F. Williams, Editor, CRC Press, Boca Raton, p 145 (1981).
4. V. Kudela, *Polymers: Biomaterials and Medical Applications*, J. I. Kroschwitz, Editor, John Wiley & Sons, New York, p 228 (1989).
5. J. M. Rosiak, *J. Control. Release*, **31**, 9 (1994).
6. K. R. Park and Y. C. Nho, *Polymer(Korea)*, **25**, 728 (2001).
7. Y. C. Nho and K. R. Park, *J. Appl. Polym. Sci.*, **85**, 1787 (2002).
8. K. R. Park and Y. C. Nho, *Polymer(Korea)*, **26**, 792 (2002).
9. K. R. Park and Y. C. Nho, *Radiat. Phys. Chem.*, **67**, 361 (2003).
10. K. R. Park and Y. C. Nho, *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 1612 (2004).
11. K. Burczak T. Fujisato, M. Hatada, and Y. Ikada, *Biomaterials*, **15**, 231 (1994).
12. M. Nambu, *Polym. Applic.*, **32**, 523 (1983).
13. S. H. Hyon, and Y. Ikada, "Radiation crosslinking of biomedical hydrogels", *6th Symp. on Radiation Chemistry*, Balatonszéplak, Hungary, p 657 (1986).
14. T. Hirai, *High Polym.(Japan)*, **40**, 524 (1991).
15. R. L. Clough and S. W. Shalaby, *Radiation effects on polymers*, Maple Press. Inc., New York, PA, p 271 (1990).
16. M. T. Razzak, Zainuddin, Erizal, S. P. Dewi, H. Lely, E. Taty, and Sukimo, *Radiat. Phys. Chem.*, **55**, 153 (1999).
17. C. Tranquilan-Aranilla, F. Yoshii, A. M. D. Rosa, and K. Makuuchi, *Radiat. Phys. Chem.*, **55**, 127 (1999).
18. L. F. Miranda, A. B. Lugão, L. D. B. Machado, and L. V. Ramanathan, *Radiat. Phys. Chem.*, **55**, 709 (1999).
19. F. Yoshii, K. Makuuchi, D. Darwis, T. Iriawan, M. T. Razzak, and J. M. Rosiak, *Radiat. Phys. Chem.*, **46**, 169 (1995).