Journal of Radiation Industry 6 (2) : 153~158 (2012)

방사선을 이용하여 제조한 zinc oxide 입자 함유 poly(acrylic acid) 하이드로젤의 특성

박종석 · 정성린 · 신영민 · 최종배 · 권희정 · 임윤묵 · 전준표
김현빈 · 오승환 · 강필현 · 노영창*

한국원자력연구원 정읍방사선과학연구소

Characterization of Poly(acrylic acid) Hydrogel Containing Zinc Oxide Particle Prepared by Radiation

Jong-Seok Park, Sung-In Jeong, Young Min Shin, Jong-Bae Choi, Hui-Jeong Gwon, Youn-Mook Lim, Joon-Pyo Jeun, Hyin-Bin Kim, Seung-Hwan Oh, Phil Hyun Kang and Young-Chang Nho*

Research Division for Industry & Environment, Korea Atomic Energy Research Institute, Jeongeup 580-185, Korea

Abstract - In this research, poly(acrylic acid) (PAAc) hydrogels containing zinc oxide particle were prepared by gamma-ray irradiation. PAAc powder was completely dissolved in distilled water at room temperature. Water-insoluble zinc oxide powder were added into the PAAc solution and stirred until totally dissolved. Finally, the mixture was irradiated by gamma-ray irradiation to make crosslinking. The effects of various parameters such as zinc ions' concentration, irradiation doses were varied and investigated in detail. PAAc hydrogels containing zinc oxide particle were characterized by gel content and swelling ratio. Moreover, the antibacterial properties of this material were evaluated by paper diffusion test against the Gram positive and Gram negative bacteria.

Key words : Biomaterials, Hydrophilic polymers, Irradiation, Zinc oxide

서 론

하이드로젤은 생체 적합성이 좋고 수분 보유능력이 뛰어나 상처치료용 드레싱, 조직공학, 콘택트렌즈, 약물전달체 등과 같은 생체재료로 자주 사용된다 (Hassan *et al.* 2000; Krishnan 2002). 하이드로젤을 제조하는 방법으로는 여러 가지 방법들이 있는데 주로 화학적 가교 (Ossipov *et al.* 2006), Glutaraldehye와 같은 가교제 첨가 (Purss *et al.* 2005) 감마선 가교 (Ajji *et al.* 2005; Benamer *et al.* 2006), 자외선 (UV) 가교 (Martens *et al.* 2000) 등이 사용되고 있으나, 감마선 조사에 의한 하이드로젤 제조법은 가교제를 첨가하지 않으며, 감마선 조사만으로 가교와 동시에 멸균도 같이 되기 때문에 생체재료로 사용하기에 매우 유리한 장점을 가지고 있다 (Park *et al.* 2001).

폴리아크릴산 하이드로젤은 무독성 화합물로 온도 및 pH에 민감한 성질을 가지며 수소결합 및 공유결합으로

* Corresponding author: Young-Chang Nho, Tel. +82-63-570-3060, Fax. +82-63-570-3079, E-mail. ycnho@kaeri.re.kr

인하여 매우 우수한 팽윤 특성을 가진다(Onuki *et al.* 2005). 최근에는 연신율, 변형, 장력 저항 등과 같은 우수한 기계적/물리적 물성을 가지는 폴리아크릴산 하이드로젤에 관한 연구가 보고되었다(Onuki *et al.* 2005).

산화아연은 빛의 산란성이 우수하고, 전기적, 자기적 특성이 우수하여 광촉매, 투명전극 필름, UV 발광소자, 태양전지 전극, 대기오염 물질 모니터링 센서 등의 재료로 활용되고 있다(Rho *et al.* 2006; Jung 2009; Na *et al.* 2011). 또한, 나노입자의 경우 표면적이 매우 작기 때문에 우수한 항균 특성을 가지고 있으면서, 은이온나 동이온처럼 산화반응에 의하여 황화나 흑화 등과 같은 색이 변화는 문제가 발생하지 않는 장점을 가지고 있어 생체재료로도 활용되고 있다(Lee *et al.* 2002).

본 연구에서는 하이드로젤에 산화아연의 우수한 항균 특성을 활용하기 위하여, 방사선 조사법을 이용해 산화아연 입자가 함유된 폴리아크릴산 하이드로젤의 제조 및 특성에 관한 연구를 수행하였다.

재료 및 방법

1. 실험의 재료

본 연구에서 사용된 폴리아크릴산(Poly(acrylic acid))(PAAc)은 Wako Pure Chemical Industries, Ltd.(Tokyo, Japan)에서 구입하였으며, 분자량(Mw)은 1,000,000인 것을 사용하였다. 산화아연(Zinc oxide)은 Oriental Chemical Industries(Seoul, Korea) 제품을 사용하였다.

2. 하이드로젤의 제조

PAAc powder 10 wt%를 상온에서 증류수에 용해시켰다. 산화아연은 농도에 따라서(0, 0.04, 0.08 M) PAAc 10 wt% 용액에 첨가하여 교반기를 이용하여 완전히 용해시켰다. 산화아연과 PAAc 용액의 혼합 과정에서 생긴 기포를 없애기 위해 산화아연/PAAc 용액을 75°C의 항온수조(water bath)에 담가두었다. 기포가 빠진 산화아연/PAAc 용액을 스퀘어디쉬에 40 g씩 넣고 10 kGy · hr^{-1}의 선량율로 감마선을 조사하여 산화아연 입자가 함유된 PAAc 하이드로젤을 제조하였다.

3. 구조 및 물성 분석

제조된 하이드로젤의 겔화율을 측정하기 위하여 일정크기로 자른 후, 무게를 측정하였다. 측정된 샘플을 정제수가 담긴 100 ml 병에 넣고, 진탕 항온수조(shaking water bath)에서 37°C, 60 rpm으로 72시간 작동시켰다. 이후 병에서 샘플들을 꺼내어 다시 75°C 오븐에 넣고 일정한 무게에 이를 때까지 건조시킨 후 건조된 젤 무게를 측정하였다. 겔화율은 식(1)에 의해 계산하였다.

$$\text{겔화율} = (W_d/W_i) \times 100 \quad (1)$$

상기 식(1)에서, W_i는 최초 표본의 무게이고, W_d는 추출하여 건조한 표본의 무게이다.

하이드로젤의 팽윤도를 측정하기 위하여 일정크기로 자른 후, 무게를 측정했다. 각각의 표본을 정제수가 담긴 디쉬에 넣고 주기적으로 표본의 무게를 측정하였다.

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

상기 식(2)에서, W_i는 최초 표본의 무게이고, W_s는 팽윤된 표본의 무게, W_d는 건조된 표본의 무게이다.

산화아연 입자가 함유된 PAAc 하이드로젤의 자외선/가시광 분광 정도를 spectrophotometer(BioTek Instruments, Inc., USA)를 이용하여 200～600 nm의 파장 범위에서 측정하였다.

4. 항균성 평가

산화아연입자 함유 하이드로젤의 항균성을 측정하기 위하여 *Escherichia coli*(*E. coli*)와 *Straphylococcus aureus*(*S. aureus*) 균주를 사용하여 하이드로젤의 항균활성을 평가하였다. 먼저 균주를 Nutrient broth(Difco Co., USA)에 접종하여 37°C에서 24시간 동안 배양한 후, 각 균주를 $O.D._{600}$ 0.1로 조정하여 Nutrient agar(Difco Co., USA)에 100 μl 도말하고 고체배지를 punch(diameter 8 mm)로 well을 만든 후에 샘플들을 well 속에 담은 후에 37°C에서 24시간 동안 배양하였다. 항균 활성은 생육저지환의 크기를 측정하여 평가하였다.

결과 및 논의

방사선 조사와 산화아연의 농도에 따른 제조된 하이드로젤의 겔화 정도를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 보는 것과 같이, 실험에 사용된 하이드로젤에서 모두 85% 이상의 높은 겔화율을 나타냈다. 특히, 75 kGy가 조사된 하이드로젤은 90% 이상의 겔화율을 나타냈다. 이는 감마선조사가 PAAc의 높은 가교구조를 유도하기 때문이다. 반면에 산화아연의 함량이 증가할수록 겔화율이 약간 감소하는 경향을 나타내는데 이는 고분자의 carboxylic groups과 metal oxide 사이의 화학 반응에 의

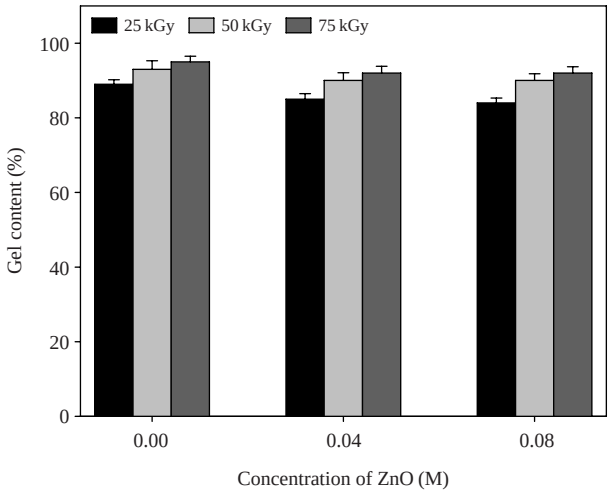

Fig. 1. Variation of gel content with different concentration of zinc oxide and irradiation doses of hydrogels.

해 무정형 polyacrylate salts를 형성하기 때문인 것으로 사료된다.

Figs. 2와 3은 pH와 산화아연 첨가에 따른 산화아연 입자가 함유된 PAAc 하이드로젤 팽윤도를 나타냈다. 그림에서 보는 바와 같이, pH7 buffer solution에 담긴 하이드로젤의 팽윤도가 pH4 buffer solution에 담긴 하이드로젤보다 팽윤도가 높게 나타났다. 이는 PAAc의 carboxyl acid group으로 인한 pH sensitive 특성 때문이다. 반면에 산화아연의 함량이 증가할수록 하이드로젤의 팽윤도는 증가하였다. 이는 앞서 설명한 바와 같이, PAAc 하이드로젤에 산화아연의 함량이 증가할수록 고분자 사슬의 carboxylic group과 metal oxide 사이의 화학반응에 의한 무정형 polyacrylate slats의 생성량이 증가하기 때문이다. 또한, 방사선 조사량이 증가할수록 하이드로젤의 팽윤도는 감소하였는데, 방사선 조사에 의하여 하이드로젤 내

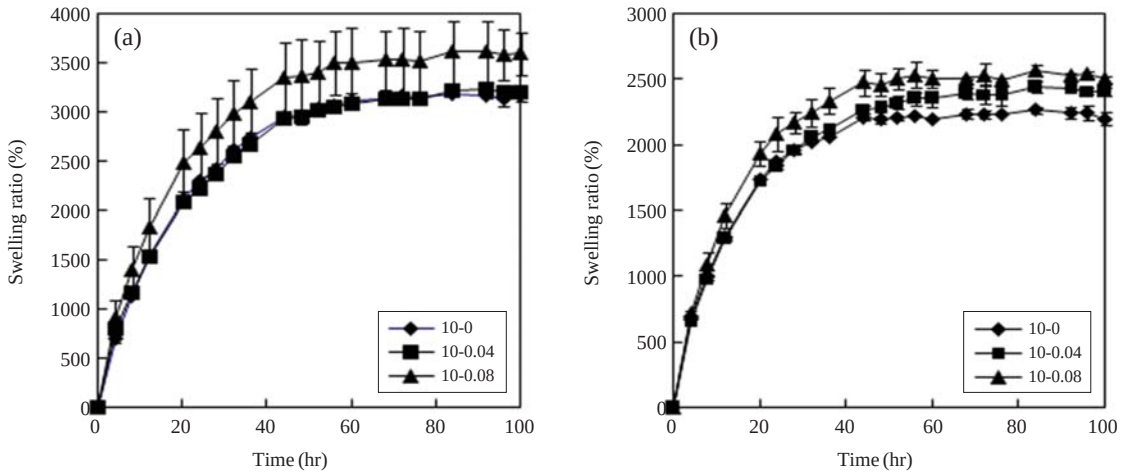

Fig. 2. Swelling ratios of different PAAc-ZnO hydrogels with irradiation at pH 4 buffered solution; (a) 25 kGy, (b) 50 kGy.

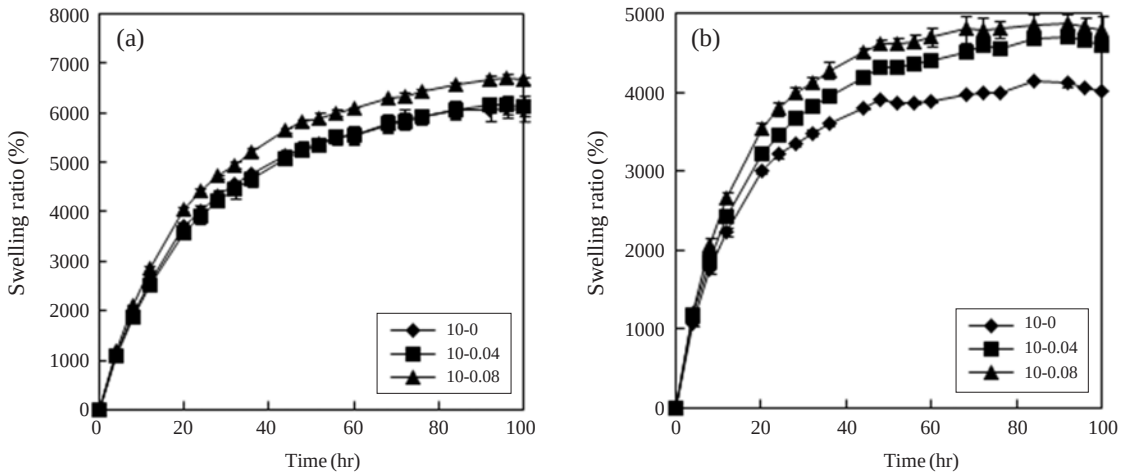

Fig. 3. Swelling ratios of different PAAc-ZnO hydrogels with irradiation doses at pH 7 buffered solution; (a) 25 kGy, (b) 50 kGy.

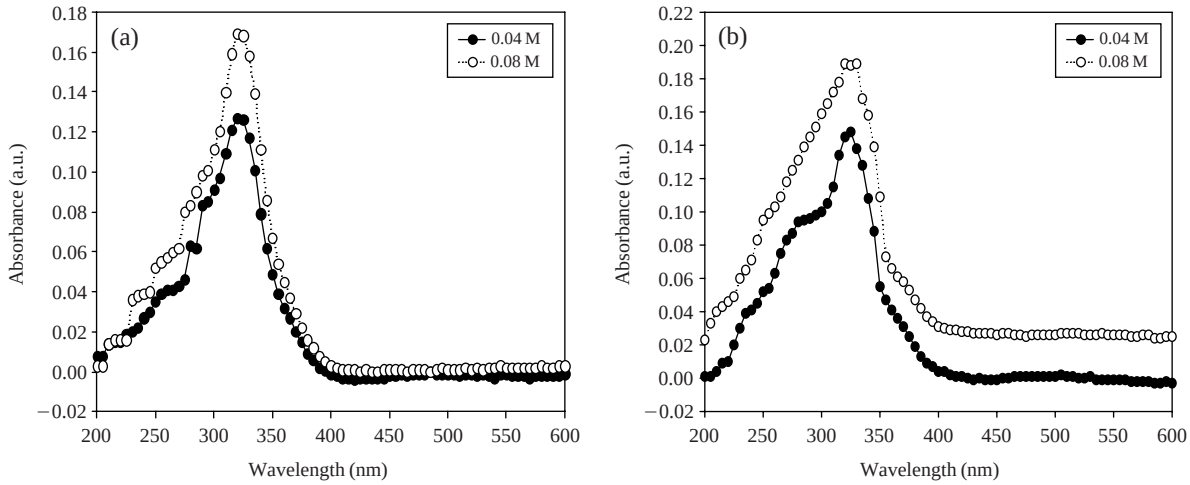

Fig. 4. UV-vis absorption spectra of PAAc-ZnO hydrogels with different irradiation doses; (a) 25 kGy, (b) 50 kGy.

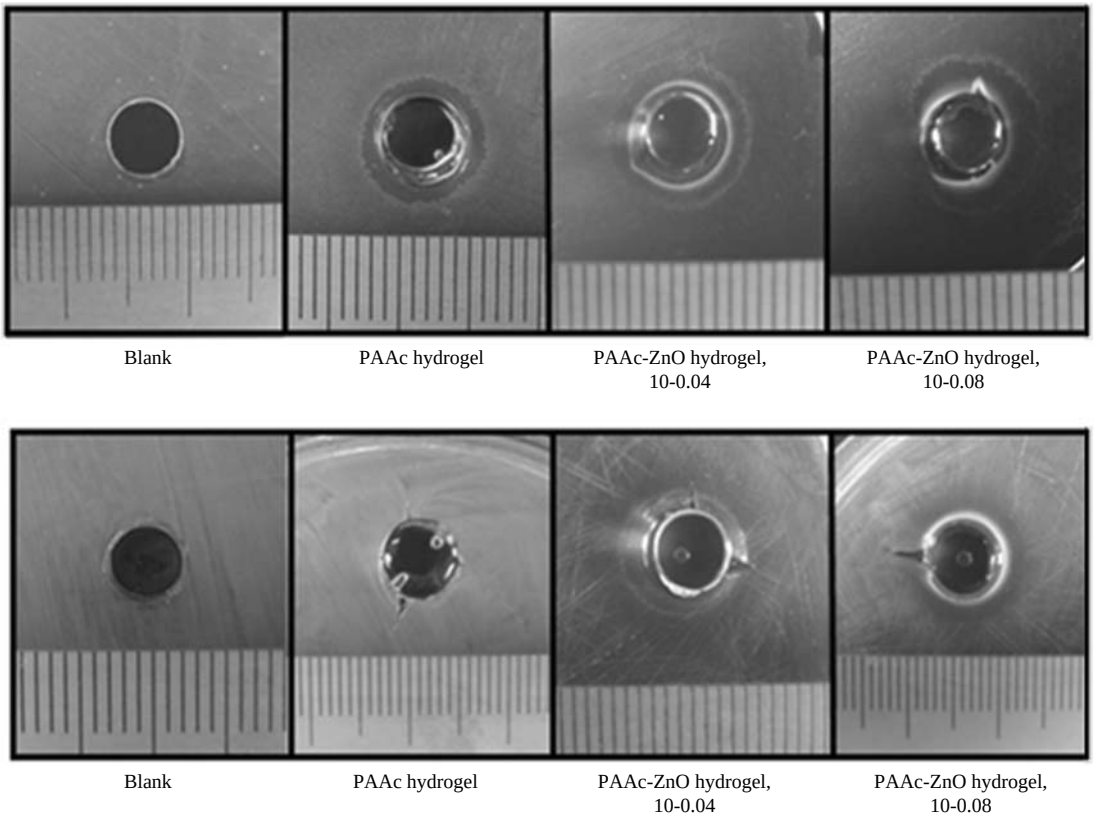

Fig. 5. Photos of the PAAc-Zinc oxide against *S. aureus* (Row 1) and *E. coli* (Row 2) of 25 kGy.

부의 가교밀도가 향상되어 젤 내부로 수분의 침투가 용이하지 않기 때문이다.

산화아연 입자가 함유된 PAAc 하이드로젤의 UV 흡수 특성을 알아보기 위하여 spectrophotometer로 측정하였다. UV 스펙트럼 조사 시, 산화아연의 흡수영역인 약 350 nm 근처의 peak 높이는 단위 부피당 산화아연 입자의 밀도(개수)와 비례하므로 이 peak의 높이 값이 클수록 입자의 수가 많은 것으로 볼 수 있으며, 같은 산화아연의

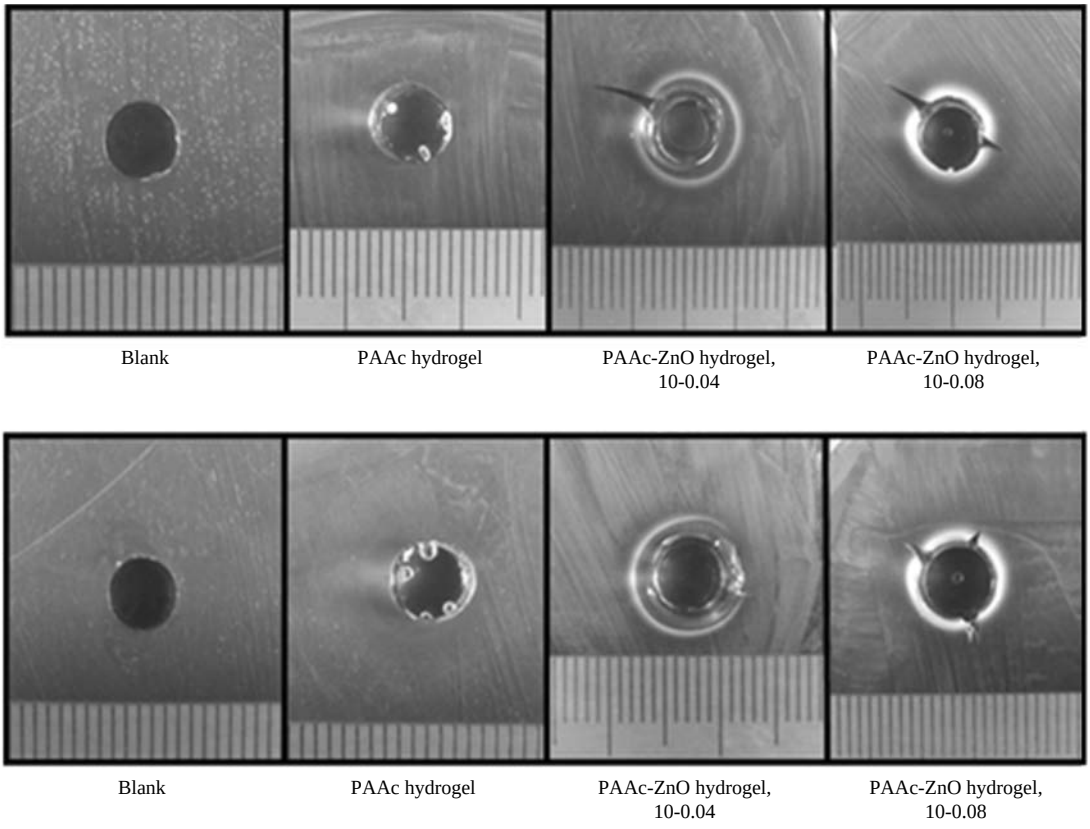

Fig. 6. Photos of the PAAc-Zinc oxide hydrogels against *S. aureus* (Row 1) and *E. coli* (Row 2) of 50 kGy.

농도라 해도 입자크기가 작을수록 입자 밀도는 높고, peak의 높이가 클수록 보다 안정된 작은 크기의 산화아연 입자 농도가 높다고 할 수 있다(Kim *et al.* 2003; Chang *et al.* 2008). Fig. 4(a), (b)에서 보는 것과 같이, 산화아연의 농도가 증가할수록 PAAc 하이드로젤 내부에 산화아연 입자의 생성이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 감마선 조사선량이 증가할수록 더 높은 UV 흡수 peak를 나타냈으며, 장 파장 영역으로 이동한 것이 관찰되었다. 산화아연 입자의 형성에 있어서 UV 흡수 peak는 입자의 크기와 모양에 민감하게 나타나는데, 이의 결과는 감마선 조사량이 증가할수록 PAAc 하이드로젤 내부에 생성된 산화아연 입자의 크기가 작아지기 때문인 것으로 사료된다(Liu *et al.* 2007; Liu *et al.* 2009).

산화아연 입자가 함유된 PAAc 하이드로젤의 항균효과를 확인하기 위해 *E. coli*와 *S. aureus*가 함유된 고체 배지에 대해 각각의 표본에 대한 실험을 수행하였다. Figs. 5와 6에서 보는 바와 같이, 산화아연 입자가 함유된 PAAc 하이드로젤은 *E. coli*와 *S. aureus*에 우수한 항균성을 나타냈다. 또한, 산화아연의 함량이 증가할수록 더 강한 항균효과를 나타냈다. 이것은 하이드로젤에 존재하는 산화아연 입자가 균의 생성을 억제하고 있음을 보여주고 있다.

결 론

본 연구에서는 감마선에 의해 제조된 산화아연 입자가 함유된 PAAc 하이드로젤의 제조 및 특성에 대하여 조사하였다.

방사선이 75 kGy 조사된 산화아연 입자가 함유된 PAAc 하이드로젤은 산화아연의 첨가 농도가 0.08 M에서 90% 이상의 높은 겔화율은 나타냈다.

또한, UV 흡수 특성을 통하여 감마선 조사량이 증가할수록 하이드로젤 내부에 산화아연 입자의 생성 농도가 증가되는 것을 확인하였으며, *E. coli*와 *S. aureus*에 우수한 항균성을 나타냈다. 따라서, 본 연구 수행에 개발된 하이드로겔은 각종 첨가제를 사용하지 않고 방사선 조사로 인하여 가교와 멸균이 동시에 이루어지는 효과를 얻을 수 있으며, 우수한 겔 강도와 흡수성, 항균성을 갖고 있어 상처 치료제 등과 같은 다양한 생체재료에

활용될 수 있을 것으로 사료된다.

사 사

이 논문은 교육과학기술부의 재원으로 시행하는 한국연구재단의 원자력기술개발사업으로 지원받았습니다.

참 고 문 헌

Ajji Z. 2005. Preparation of poly(vinyl alcohol) hydrogels containing citric or succinic acid using gamma radiation. *Radiat. Phys. Chem*. **74**:36-41.

Benamer S, Mahlous M, Boukrif A, Mansouri B and Youcef SL. 2006. Synthesis and characterisation of hydrogels based on poly(vinyl pyrrolidone). *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **248**:284-290.

Chang H and Tsai MH. 2008. Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles having prism shape by a novel gas condensation process. *Rev. Adv. Mater. Sci.* **18**:734-743.

Hassan CM and Peppas NA. 2000. Structure and applications of poly(vinyl alcohol) hydrogels produced by conventional crosslinking or by freezing/thawing methods. *Adv. Polym. Sci.* **153**:37-65.

Jung DW. 2009. Preparation and photochemical properties of Zn0.95Mn0.05O. *J. Korean Chem. Soc*. **53**:560-564.

Kim YH. 2003. The effect of zeta-potential on the stabilization of silver nanoparticle colloid prepared by alcohol. *J. Korean Ind. Eng. Chem*. **14**:487-492.

Krishnan BR. 2002. Current status of DNA vaccines in veterinary medicine. *Adv. Drug. Deliv. Rev.* **43**:3-11.

Lee EY, Lee CH, Lim JS and Lee YW. 2002. Preparation of ultra-fine zinc oxide nano particles by hydrothermal synthesis in supercritical water and influence of the mineralize on zinc oxide powder. *Theories and Application of Chem. Eng.* **8**:5118-5121.

Liu FK, Hsu YC, Tsai MH and Chu TC. 2007. Using g-irradiation to synthesize Ag nanoparticles. *Mater. Lett*. **61**:2402-2405.

Liu Y, Chen S, Zhong L and Wu G. 2009. Preparation of high-stable silver nanoparticle dispersion by using sodium alginate as a stabilizer under gamma radiation. *Radiat. Phys. Chem*. **78**:251-255.

Martens P and Anseth KS. 2000. Characterization of hydrogels formed from acrylate modified poly(vinyl alcohol) macromers. *Polymer* **41**:7715-7722.

Na SE, Jeong SG, Jeong GS, Kim SY and Ju CS. 2011. Preparation of zinc oxide by hydrothermal precipitation and degradation of tartrazine. *Korean Chem. Eng. Res*. **49**:752-757.

Onuki Y, Nishikawa M, Morishita M and Takayama K. 2008. Development of photocrosslinked polyacrylic acid hydrogel as an adhesive for dermatological patches: Involvement of formulation factors in physical properties and pharmacological effects. *Int. J. Pharm*. **349**:47-52.

Ossipov DA and Hilborn A. 2006. Poly(vinyl alcohol)-based hydrogels formed by “Click Chemistry”. *Macromolecules* **39**:1709-1718.

Park KR, Kim DP and Nho YC. 2001. Preparation and its application for wound dressing of gelatin hydrogel and PVP/gelatin by radiation crosslinling. *J. Korean. Ind. Eng. Chem.* **12**:718-723.

Purss HK, Qiao GG and Solomon DH. 2005. Effect of “glutaraldehyde” functionality on network formation in poly (vinyl alcohol) membranes. *J. Appl. Polym. Sci*. **96**:780-792.

Rho SY, Kim KD, Song, GY and Kim HT. 2006. Synthesis of monodisperse ZnO nanoparticle using semi-batch reactor and effects of HPC affecting particle size and particle size distribution. *J. Korean Ind. Ng. Chem*. **17**:274-279.

Manuscript Received: March 31, 2012
Revised: April 13, 2012
Revision Accepted: May 13, 2012