Journal of Radiation Industry 5 (4) : 377~382 (2011)

방사선을 이용하여 제조한 poly(vinyl alcohol)/poly(acrylic acid) 하이드로젤의 제조 및 특성

박종석 · 김현아 · 최종배 · 권희정 · 임윤묵 · 노영창*

한국원자력연구원 첨단방사선연구소

Preparation and Characterization of Poly(vinyl alcohol)/Poly(acrylic acid) Hydrogel by Radiation

Jong-Seok Park, Hyun-A Kim, Jong-Bae Choi, Hui-Jeong Gwon, Youn-Mook Lim and Young-Chang Nho*

Advanced Radiation Technology Institute, Korea Atomic Energy Research Institute, Jeongeup 580-185, Korea

Abstract - Poly(vinyl alcohol) (PVA) is an interesting material with good biocompatibility, high elasticity and hydrophilic chacrateristics. In this study, crosslinked hydrogels based on PVA, and poly(acrylic acid) (PAAc) were prepared by gamma-ray irradiation. PVA and PAAc powders were dissolved in deionized water, and then irradiated by a gamma-ray with a radiation dose of 50 kGy to make hydrogels. The hydrogels were then annealed in an oven at 120°C for 10 min, 30 min and 50 min under nitrogen atmosphere. The properties of a hydrogel such as gel fraction, swelling behavior, thermogravimetric analysis (TGA) and adhesive strength as a function of PAAc content and annealing time were investigated. The gel fraction decreases with decreasing PAAc content and increasing annealing time. The thermal behaviors have shown different patterns according to the annealing time. The adhesive strength increases with increasing PAAc content.

Key words : Poly(vinyl alcohol), Poly(acrylic acid), Hydrogel, Gamma-ray, Annealing

서 론

하이드로젤은 우수한 생체 적합성 및 수분 보유능력을 가지고 있어, 조직공학, 콘택트렌즈, 상처치료용 드레싱으로 자주 사용된다(Rosiak *et al*. 1999; Hassan *et al*. 2000; Krishnan 2002). 하이드로젤은 원래의 형태를 유지하면서 평형 상태에 이를 때까지 물에서 팽윤하게 된다. 하이드로젤은 고분자 사슬의 -OH, -COOH, -$CONH_2$, -CINH, -SO_3H 등의 관능기들과 물 사이의 수화와 삼투압 및 모세관 현상으로 팽윤 현상이 발생한다. 또한, 친수성 고분자로 제조된 하이드로젤이 물에 용해되지 않는 이유는 정전기적 작용과 친유성 작용의 특성이기도 하지만, 대부분은 고분자 사슬 사이에 공유 결합을 하기 때문이다(Park *et al*. 2001).

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), UV 가교(Martens *et al*. 2000) 등이 사용되고 있으나, 감마선 조사에 의

* Corresponding author: Young-Chang Nho, Tel. +82-63-570-3060, Fax. +82-63-570-3069, E-mail. ycnho@kaeri.re.kr

한 하이드로젤 제조법은 가교제를 첨가하지 않으며, 감마선 조사만으로 가교와 동시에 멸균도 같이 되기 때문에 약물전달체나 상처 치료용 드레싱 등에 사용하기에 매우 유리한 장점을 가지고 있다(Park *et al*. 2001).

폴리비닐알코올(PVA) 하이드로젤은 친수성 고분자로서, 높은 팽윤도와 고유의 무독성, 우수한 생체적합성으로 의학 및 제약분야로의 응용에 많은 관심을 받고 있다(Gwon *et al*. 2010). PVA 하이드로젤은 생체 조직에 대하여 친화성을 갖고 있어서 약물 전달체, 콘택트렌즈, 상처 드레싱 등에 응용되어 사용되고 있다(Zhang *et al*. 2010). 그러나, PVA 하이드로젤은 기계적, 열적 특성이 낮은 단점을 가지고 있다(Qi *et al*. 2004). 하지만, Zakurdaeva 등은 적절한 온도에서 PVA 하이드로젤을 열처리하여 추가적 가교로 하이드로젤의 결정성이 증가하였다고 보고하였다(Zakuraeva *et al*. 2007).

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

본 연구에서는 PVA에 폴리아크릴산을 혼합하고 방사선 조사하여 하이드로젤을 제조한 후, 열처리하여 PVA 하이드로젤의 낮은 기계적 물성을 개선하기 위한 연구를 수행하였다.

재료 및 방법

1. 실험의 재료

본 연구에서 사용된 poly(vinyl alcohol)(PVA)는 Sigma-Aldrich Co., ltd(St. Louis, USA)에서 구입하였으며, 분자량(Mw)은 85,000～124,000인 것을 사용하였다. 폴리아크릴산(poly(acrylic acid))(PAAc)는 Sigma-Aldrich Co., ltd (St. Louis, USA)에서 구입하였으며, 분자량(Mw)은 5,000과 2,5000인 것을 사용하였다.

2. 하이드로젤의 제조

PVA와 PAAc를 Table 1과 같은 조성으로 증류수에 넣고 85 ml의 증류수에 넣고 오토클레이브(121°C, 20분)를 이용하여 용해시켰다. PVA 용액과 PAAc의 혼합과정에서 생긴 기포를 없애기 위해 PVA/PAAc 용액을 75°C의 항온수조(water bath)에 담가둔다. 기포가 빠진 PVA/PAAc 용액을 스퀘어디쉬에 40 g씩 넣고 감마선을 이용하여 조사하였다. 조사선량은 50 kGy, 선량율은 10 kGy · hr^{-1}이다. 조사완료된 하이드로젤을 질소를 주입한 120°C의 오븐에 넣고, 10, 30, 50분의 조건으로 각각 열처리 하였다.

Table 1. Composition of PVA/PAAc hydrogel

	PVA	PAA	Water
PVA/PAA=9:1	13.5	1.5	85
PVA/PAA=8:2	12	3	85
PVA/PAA=7:3	10.5	4.5	85
PVA/PAA=5:5	7.5	7.5	85

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.

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

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.

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

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

PVA와 PAAc의 함량에 따른 결합 정도를 확인하기 위하여 FT-IR (Tensor 37, Bruker, Germany) 분석을 실시하였으며, 열적 특성은 TGA (SDT Q 600, TA Instrument)로 10°C · min^{-1}의 승온 온도로 23～600°C의 범위에서 측정하였다.

제조된 하이드로젤의 접착력을 확인하기 위해 젤을 건조시켜 필름형태로 만들었다. 필름 형태의 표본을 일정크기로 자른 후, 돼지 구강점막과 표본과의 닿는 점막의 크기를 일정하게 조절한 후 접착정도를 만능시험기(INSTRON 5569)를 이용하여 측정하였다.

결과 및 논의

방사선 조사와 열처리를 통하여 제조된 하이드로젤의

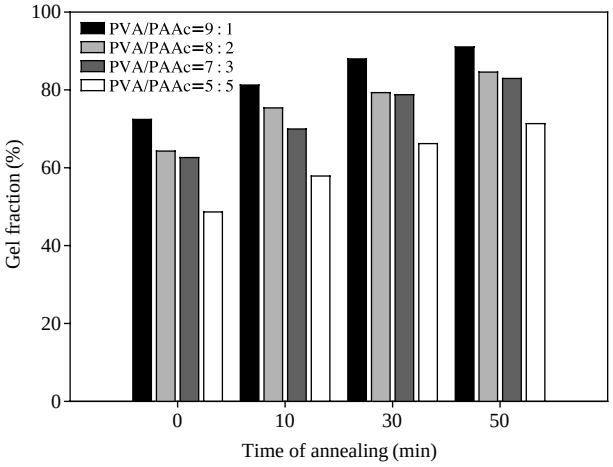

Fig. 1. Gel fraction of the PVA/PAAc hydrogel with different PAAc concentration.

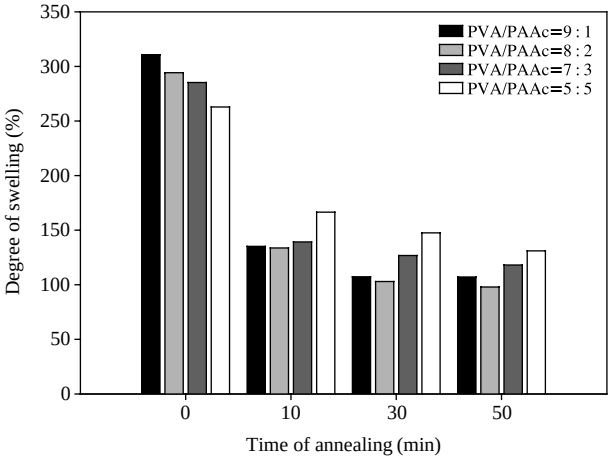

Fig. 3. Swelling ratio of the PVA/PAAc hydrogel with different PAAc concentration.

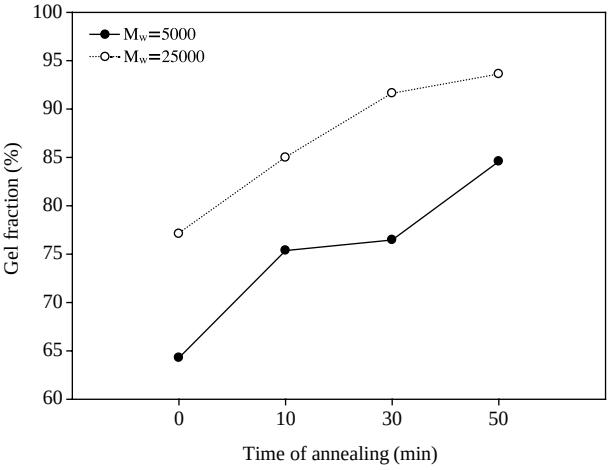

Fig. 2. Gel fraction of the PVA/PAAc hydrogel with different molecular weight of PAAc; PVA/PAA=8 : 2.

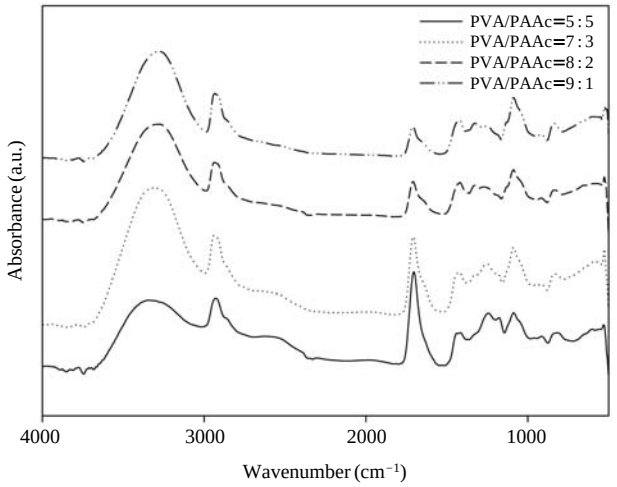

Fig. 4. FT-IR spectrum of the PVA/PAAc hydrogel with different PAAc concentration.

겔화정도를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 보는 것과 같이 열처리 시간의 증가는 젤 형성에 있어서 긍정적인 역할을 하는 것으로 나타났다. 하지만, PAAc의 함량이 증가함에 따라 젤 형성정도는 낮아진다. 이것은 PVA가 가교되면서 PAAc가 젤 형성에 방해를 하는 것으로 사료된다.

Fig. 2는 PAAc의 분자량에 따른 하이드로젤의 겔화율을 나타냈다. PVA와 PAAc의 함량비는 8 : 2로 동일하며, 120°C의 오븐에서 열처리 후 겔화율을 측정하였다. 동일 열처리 시간에서는 분자량이 증가함에 따라서 겔화율이 증가하였으며, Fig. 1의 결과와 동일하게 120°C의 오븐에서 열처리 시간이 증가할수록 하이드로젤의 겔화율은 증가하였다.

Fig. 3은 PVA/PAAc 하이드로젤의 함량 및 열처리 시간에 따른 팽윤도를 나타냈다. 팽윤도는 Fig. 1의 겔화율 결과와 반대 특성을 나타냈다. 즉, 열처리 시간이 증가함에 따라서 팽윤도는 감소하며, PAAc 함량이 증가함에 따라서 팽윤도는 증가하는 경향을 나타냈다. 이는 PAAc가 수분을 함유하려는 성질이 강하여, PAAc 함량에 따라서 하이드로젤의 팽윤도가 증가하는 것으로 사료된다. 또한, 하이드로젤의 겔화율이 증가할수록 팽윤도는 감소하는데, 이는 고분자의 가교밀도 증가로 인하여 고분자 사슬의 mobility를 감소시켜 하이드로젤의 팽윤도가 감소된 것으로 사료된다.

PVA와 PAAc의 함량에 따른 결합 정도를 확인하기 위하여 FT-IR 분석을 실시하였다. Fig. 4는 열처리를 하

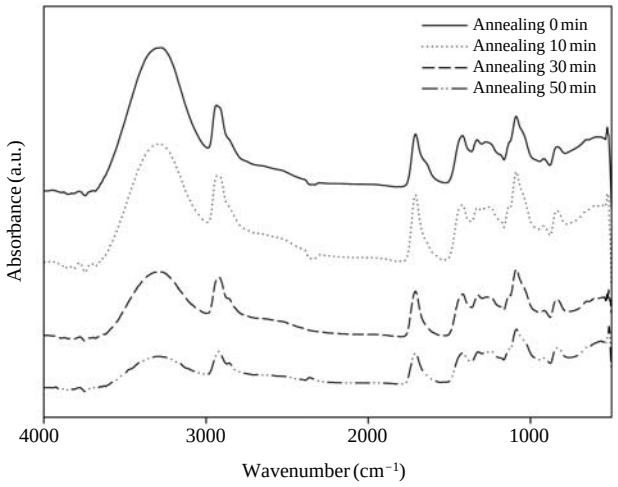

Fig. 5. FT-IR spectrum of the PVA/PAAc hydrogel with different annealing time; PVA/PAA=8 : 2.

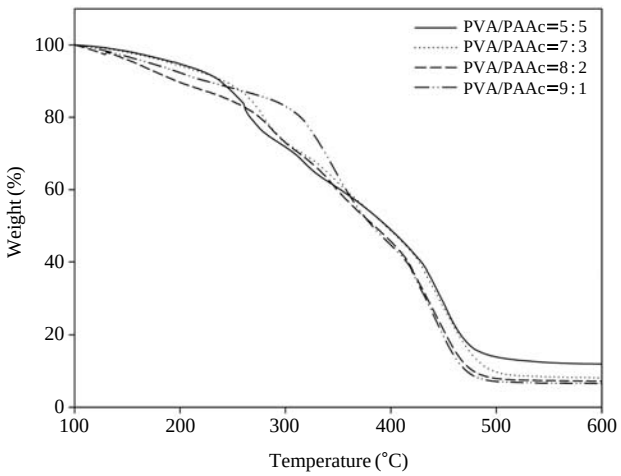

Fig. 6. TGA curves of the PVA/PAAc hydrogel with different PAAc concentration.

지 않은 표본의 PAAc 조성변화에 따른 FT-IR 분석을 보여준다. Fig. 4에서 3,000～3,550 cm^{-1}의 흡수 peak는 hydroxy group에서의 O-H stretching 보여주는 peak이다. 이 peak는 함량에 무관하게 비슷한 크기를 보인다. 그러나, 1,750～1,735 cm^{-1} 영역에서 acetate group의 C=O, C-O stretching peak가 PAAc의 함량이 증가할수록 증가하는 경향을 나타냈다.

Fig. 5는 PVA와 PAAc가 8 : 2 비율일 때의 열처리 시간의 변화에 따른 FT-IR peak 변화를 나타낸다. O-H stretching을 나타내는 3,000～3,550 cm^{-1}의 영역대와 C-H 진동 peak를 나타내는 2,840～3,000 cm^{-1}의 영역에서 열처리의 시간이 증가할수록 peak의 크기가 증가하는 것을 볼 수 있다.

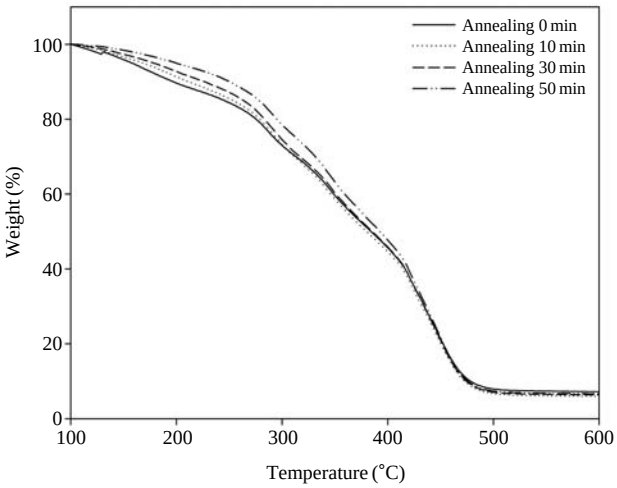

Fig. 7. TGA curves of the PVA/PAAc hydrogel with different annealing time; PVA/PAA=8 : 2.

PVA와 PAAc의 각각의 조성에 따른 열적 특성을 알아보기 위해 TGA 분석을 실시하였다.

Fig. 6은 감마선 조사 후, 열처리 하지 않은 하이드로젤에 대한 PAAc의 함량변화에 따른 열분해 곡선을 나타냈다. 300°C일 때의 무게변화를 보게 되면, PAAc의 함량이 낮을수록 열적 특성이 강하게 나타나고 있으나, 370°C 이상이 되면, 오히려 PAAc 함량이 높을수록 효과적인 열적 특성을 보이고 있고, 특히 500°C 이상의 고온에서도 높은 잔량을 나타냈다. 또한, PAAc의 함량과 무관하게 PVA/PAAc 하이드로젤에서의 최초 감소 시작 온도는 250°C임을 알 수 있다.

Fig. 7은 PVA와 PAAc의 함량이 8 : 2 비율일 때, 120°C의 오븐에서 열처리 시간에 따른 열무게 변화를 나타냈다. Fig. 7에서 보는 바와 같이, 열처리 시간이 증가 할수록 하이드로젤의 열분해속도가 감소되는 것이 관찰 되었다. 이의 결과는 하이드로젤의 열처리 시간이 증가할수록 겔화율이 증가하면서 (Fig. 1) 하이드로젤의 열적 안정성이 증가하는 것으로 사료된다.

제조된 하이드로젤의 접착력을 확인하기 위해 젤을 건조시켜 필름형태로 만들었다. 필름형태의 표본을 일정 크기로 자른 후, 돼지 구강점막과 표본과의 닿는 점막의 크기를 일정하게 조절한 후 접착강도를 만능시험기 (INSTRON 5569)를 이용하여 측정하였다.

하이드로젤은 수분을 함유하고 있기 때문에 접착력이 감소되지만, PVA와 PAAc를 이용하여 제조된 하이드로젤은 다른 하이드로젤에 비해 접착력이 뛰어나다. Fig. 8은 감마선 조사 후, 120°C의 오븐에서 50분 동안 열처리 후, PVA/PAAc 하이드로젤의 점막과의 접착력을 나타냈다. PAAc의 함량이 증가함에 따라서 하이드로젤의

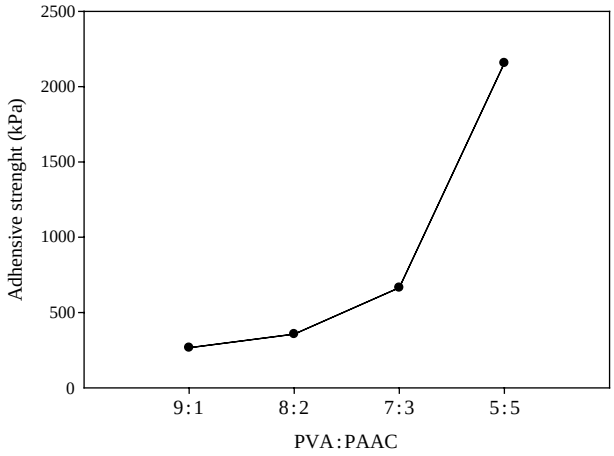

Fig. 8. Adhesive strength of the PVA/PAAc hydrogel with different PAAc concentration.

점막과의 접착강도가 증가하였으며, PVA/PAAc의 함량이 5:5 비율일때, 하이드로젤과 점막과의 부착력이 2,000 kPa 이상의 우수한 접착력을 나타냈다. 이의 결과는 Fig. 1의 겔화율의 결과와 반비례함을 알 수 있는데, 하이드로젤의 낮은 겔화율은 고분자 사슬과 점막 생체분자 사이의 결합형성과 상호작용을 하는 네트워크를 형성할 수 있는 개방성을 제공하기 때문에 점막과의 접착력이 높게 나타난 것으로 사료된다.

결 론

본 연구에서는 감마선에 의해 제조된 PVA/PAAc 하이드로젤의 열처리 및 PAAc 함량에 따른 하이드로젤의 특성에 대하여 조사하였다.

PVA/PAAc 하이드로젤에서 PAAc 함량이 증가할수록 겔화율은 감소하지만, 팽윤도와 점막과의 접착성은 증가하였다. 특히, PVA/PAAc의 함량이 5:5 비율일때, 하이드로젤과 점막과의 부착력이 2,000 kPa 이상의 우수한 접착력을 나타냈다.

PVA/PAAc 하이드로젤을 120°C의 오븐에서 열처리함에 따라서, 하이드로젤의 겔화율 및 열적 안정성은 증가하였다.

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.

Gwon HJ, Lim YM, Nho YC and Baik SH. 2010. Humectants effect on aqueous fluids absorption of γ-irradiated PVA hydrogel followed by freeze thawing. *Radiat. Phys. Chem.* **79**:650-653.

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.

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

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

Onuki Y, Hoshi M, Okabe H, Fujikawa M, Morishita M and Takayama K. 2005. Formulation optimization of photocrosslinked polyacrylic acid modified with 2-hydroxyethyl methacrylate hydrogel as an adhesive for a dermatological patch. *J. Control. Release* **108**:331-340.

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.

Qi M, Gu Y, Sakata N, Kim DH, Shirouzu Y, Yamamoto C, Hiura A, Sumi S and Inoue K. 2004. PVA hydrogel sheet macroencapsulation for the bioartificial pancreas. *Biomaterials* **25**:5885-5892.

Zakuraeva OA, Nesterov SV, Shmakova NA, Semenova GK, Sozontova EO and Feldman VI. 2007. Radiation-chemical

synthesis of poly(vinyl alcohol) hydrogel containing dicyclohexano-18-crown-6. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **265**: 356-361.

Zhang DK, Wang DG, Duan JJ and Ge SR. 2009. Research on the long time swelling properties of poly(vinyl alcohol)/hydroxylapatite composite hydrogel. *J. Bionic. Eng.* **6**:22-28.

Manuscript Received: November 11, 2011
Revised: December 1, 2011
Revision Accepted: December 9, 2011