

시차주사열량분석을 이용한 폴리비닐알콜/
디메틸설폭시드계의 겔화에 관한 연구
— 겔화에 미치는 폴리비닐알콜의 분자량 및 비누화도의 영향 —

박 원 호^{*} · 이 종 근

금오공과대학교 고분자공학과
(1996년 5월 10일 접수)

A Study on the Gelation of Poly(vinyl alcohol)/
Dimethylsulfoxide System Using Differential Scanning Calorimetry
— Effects of Molecular Weight and Degree of Saponification of
Poly(vinyl alcohol) on Gelation —

Won Ho Park^{*} and Jong Keun Lee

Department of Polymer Science and Engineering, Kumoh National University of Technology, Korea
(Received May 10, 1996)

요 약: 폴리비닐알콜 (poly(vinyl alcohol), PVA)/디메틸설폭시드 (dimethyl sulfoxide, DMSO) 겔은 -20 °C에서 30 °C로 동결-용해를 반복함으로써 제조하였으며 그 용액의 겔화거동은 시차주사 열량계로 조사하였다. 겔화거동을 살펴보기 위한 PVA/DMSO 용액의 최적 농도는 15 wt%로 고정하였다. 분자량 및 비누화도가 각기 다른 PVA/DMSO 겔에 대한 용융 거동으로부터 PVA의 분자량보다는 비누화도가 겔화에 더 중요함을 알 수 있었다. 비누화도가 낮은 PVA로부터 얻어진 겔의 경우에는 동결-용해의 반복 횟수가 20회까지 증가하여도 겔의 용융 온도 (T_m) 및 용융 엔탈피 (ΔH_m)의 증가는 두드러지지 않았다. 이는 비누화도가 낮아 잔류하는 아세틸기가 많기 때문에 PVA 분자쇄 간의 수소결합에 의한 미세결정의 형성이 용이하지 않기 때문으로 판단되었다. 그러나, 비누화도가 높은 PVA로부터 얻어진 겔의 경우에는 동결-용해가 반복됨에 따라 겔의 용융 온도 및 용융 엔탈피의 증가가 현저하였다. 이는 비누화도가 낮은 경우와는 달리 동결-용해가 반복됨에 따라서 PVA 분자간 수소결합의 형성이 용이하여 미세결정의 크기 및 양이 증가하기 때문으로 생각되었다.

ABSTRACT: Poly(vinyl alcohol) (PVA)/dimethyl sulfoxide (DMSO) gels were prepared by repeating the freezing (-20 °C)-thawing (30 °C) cycles. Differential scanning calorimetry was employed to investigate the gelation behavior of PVA/DMSO solutions. The optimized concentration for gelation of PVA/DMSO solution was 15 wt%. From the melting behavior of PVA/DMSO gels prepared from PVA with different molecular weights and degrees of saponification (DS), it was found that the effect of the DS of PVA on gelation was more important than the molecular weight of PVA. In PVA gel with a lower DS, the increase of the gel melting temperature (T_m) and enthalpy (ΔH_m) was not remarkable though the freezing-thawing cycle was repeated up to 20 times. This result indicated that the formation of microcrystallites through intermolecular hydrogen bonding was hindered by residual acetyl groups in PVA chains. However, the increase of the gel melting temperature and enthalpy, in PVA gel with a higher DS, was remarkable as the number of freezing-thawing cycles was increased. This observation indicated that the size and number of microcrystallites increased by

repeated freezing-thawing cycles because of the easier formation of intermolecular hydrogen bonding.

Keywords: poly(vinyl alcohol), gel, degree of saponification, freezing-thawing, gel melting temperature, gel melting enthalpy.

서 론

합성 고분자 중에서 poly(vinyl alcohol) (PVA)은 그 용액을 냉각시켰을 때 겔 (gel)을 형성하는 특이한 성질을 갖는 결정성 고분자 재료이다. PVA의 진한 수용액을 실온 이하에서 방치하면 점도가 서서히 증가하여 겔화 (gelation)한다는 사실은 1950년 대부터 알려져 왔다.¹ 이렇게 얻어진 겔은 점착성을 나타내며 강도가 약해 그 용융은 극히 제한되어 있었다. 그러나 Nambu가² PVA의 수용액을 동결-용해 과정 (freezing-thawing procedure)을 반복하면 높은 함수율과 강도를 갖는 탄성의 수화겔이 얻어진다는 사실을 발표한 이후, 이 겔의 구조와 생성에 관한 많은 연구들이 수화겔을 중심으로 이루어져 왔다. 최근에 제안된 PVA 겔의 형성과정³ 요약하면 다음과 같다. 고온하에서 용해시켜 얻어진 PVA 진한 용액은 전체적으로 균일한 상태이나 용매의 어는점 이하로 온도를 강하시키면 용매가 동결하고 그 부분의 고분자쇄가 용매계 밖으로 배제되어 용매상과 고분자상으로 상분리현상이 일어난다. 그 결과 고분자상 중의 고분자쇄의 부분적 농도가 높아지고 따라서 고분자상의 PVA 분자쇄간에 물리적 결합인 이차결합 (분자간 수소결합)의 형성이 이루어져 동결상태에서도 결정의 핵이 형성된다. 이와 같은 동결체를 용매의 용점 이상으로 유지함으로써 용해와 동시에 결정화가 일어나 형성된 미세결정들이 고분자상 중에서 강고한 3차원 망목구조화하여 그 간격을 용매가 채우고 있는 PVA 겔이 얻어진다. 형성된 겔은 가교제를 사용하여 얻어지는 공유결합을 갖는 겔과는 달리 열가역적인 성질을 갖게 된다.

이와 같은 열가역적 PVA 수화겔은 우수한 탄성과 형상기억 능력이 있고, 생체적합성이 우수하기 때문에 인공근육, 생리활성물질 고정화 재료, 소프트 콘택트 렌즈 등의 생체재료에의 응용이⁴⁻⁷ 검토되어 왔

다. 그러나 지금까지는 PVA 겔에 대한 대부분의 연구가 PVA 수화겔에 관한 것이었고 실제 공업적으로 PVA 섬유나 막의 제조에 용제로서 사용되고 있는 dimethylsulfoxide (DMSO),⁸ ethyleneglycol,⁹ glycerin,¹⁰ N-methylpyrrolidone¹¹ 등의 유기용제를 이용한 겔의 형성기구 및 성질에 대한 기초적 연구는 상대적으로 미진한 상태이다.

한편, PVA 겔의 용융 온도는 육안으로 측정하거나¹² 유변학적 방법에 의한 측정에¹³ 의존하는 등 지금까지는 효과적인 분석방법이 확립되어 있지 않았기 때문에 용융 거동 해석에 어려움이 따랐다. 그러나 최근 Watase와 Nishinari는¹⁴ PVA 수화겔을 적절한 조건하에서 시차주사열량계 (DSC)로 관찰한 결과 60-80 °C 사이에서 겔 용융에 해당하는 흡열피크를 확인할 수 있었다. 따라서 유기용제에서의 PVA 겔의 용융 온도 및 용융 엔탈피를 DSC로 관찰할 수 있다면 겔화거동에 대한 체계적인 분석이 가능해진 다.

PVA 겔의 구조 및 성질에 영향을 주는 인자로는 동결-용해의 반복 횟수, 동결시의 온도 및 시간, PVA 용액의 농도 등과 같은 실험적 인자와 PVA의 분자량, 잔류 아세틸기의 양 (비누화도), 입체 규칙성 등의 재료적 인자를 들 수 있다. 본 연구에서는 물보다 PVA의 양용매 (good solvent)로 알려진 DMSO를 용제로 사용하여 동결시의 온도와 시간, 그리고 용액의 농도는 고정하고 동결-용해의 반복 횟수, 분자량 및 비누화도의 영향을 체계적으로 살펴보기 위해 서로 다른 5종류의 범용 혼성배열 (atactic) PVA로부터 형성되는 겔을 DSC를 이용하여 그 용융 거동을 관찰하였다.

실 험

시약 및 재료. PVA 시료는 Polyscience사 및

Scientific Polymer Products사의 분자량 (중합도) 및 비누화도를 달리한 5종류의 시판 범용 혼성배열 PVA를 사용하였다. 또한 용제인 DMSO는 Sigma사의 분석용 특급시약을 사용하였다. 피리딘은 수산 화칼륨으로 수분을 제거한 후 감압증류하여 사용하였고 그 밖의 시약은 시판 1급 및 특급품을 그대로 사용하였다.

PVA의 중합도의 결정. PVA 시료의 수평균 중합도 (DP_n)는 100 mL 용량의 둥근 3구 플라스크에 PVA 1g, 무수아세트산 20 mL, 아세트산 20 mL를 각각 넣고 피리딘 2 mL를 가하여 질소기류하에서 100 °C에서 24시간 반응시켜 완전히 아세틸화¹⁵ 하였다. 얻어진 PVAc 용액은 먼저 과량의 물에 침전시켜 여과한 다음, 침전물을 다시 메탄올에 용해시켜 원심분리기로 불용분을 제거하고 다시 물로 침전시켜 PVAc를 얻었다. 정제된 PVAc 시료는 용제를 벤젠으로 하여 30 °C에서 측정하여 계산된 고유점성도를 아래와 같은 Mark-Houwink 식에¹⁶ 의해 수평균 중합도로 환산하여 구하였다. 얻어진 PVA 시료의 시료명과 수평균 중합도를 Table 1에 제시하였다.

$$[\eta] = 0.891 \times (DP_n)^{0.62}$$

PVA의 비누화도의 결정. PVA 시료의 비누화도 (DS)는 시료를 DMSO- d_6 에 녹여 H^1 -NMR (Bruker AMX-500FT-NMR spectrometer) 스펙트럼 상의 화학적 이동 (chemical shift) 4.5 ppm 부근의 수산기의 양성자 1개에 대한 삼중피이크의 면적(A)과 1.75 ppm 부근의 아세틸기의 양성자 3개에 대한 단일피이크의 면적(B)으로부터 아래와 같은 식에 의해 비누화도를 구하였다. 얻어진 PVA 시료의 시료명과 비누화도를 Table 1에 제시하였다.

$$DS \text{ (mole\%)} = \frac{A}{A + B/3} \times 100$$

PVA/DMSO 용액의 제조. 농도가 5, 10, 15, 20 wt%가 되도록 PVA 일정량을 30 mL 용량의 바이얼병에 취하여 120 °C에서 1시간 동안 DMSO에 녹여 균일한 PVA 용액을 제조하였다.

PVA 겔의 제조. 얻어진 PVA 용액은 상온으로

Table 1. PVA Samples Used

sample code	degree of polymerization ^a	degree of saponification ^b
PVA-350	345	97±0.5
PVA-800	800	98±0.5
PVA-1100	1080	95±0.5
PVA-96	750	96±0.5
PVA-98	800	98±0.5
PVA-99	820	99±0.5

^a Number-average degree of polymerization after reacylation of PVA.

^b Measured by H^1 -NMR.

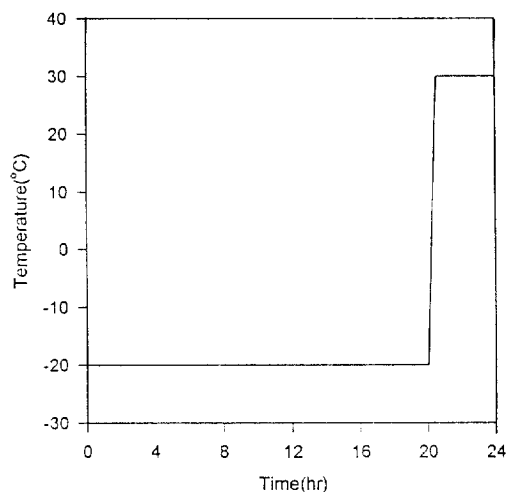


Figure 1. Freezing-thawing condition of PVA solution.

냉각 후, DSC 분석용은 hermetic pan에 15-20 mg을 정확히 달아 culture tube에 넣어 밀봉하였고, 주사전자 현미경 관찰용은 petri dish에 0.1 g을 넣어 밀봉하였다. 준비된 시료는 -20 °C로 유지된 냉동고에서 20시간 동안 동결시킨 후, 꺼내어 30 °C의 오븐에서 4시간 동안 용해시켰다(Fig. 1). 이와 같은 동결-용해 과정을 1회에서 20회까지 반복하여 겔화시켰다.

시차주사 열량분석. 겔화가 진행된 PVA 시료에 대한 시차주사 열량분석은 DuPont 910 열분석기를 사용하였으며 질소 기류하에서 승온속도를 2 °C/min로 하여 15 °C에서 110 °C까지 감도를 높여 주사하였다. 이 때 얻어진 DSC 곡선상에 겔의 용융 피크로부터 용융 온도 (T_m) 및 용융 엔탈피 (ΔH_m)를

Table 2. Gelation Behavior of a PVA-800/DMSO Solution with Various Concentrations

no. of cycles(N)	conc.(wt %)			
	5	10	15	20
1	×	×	×	○
2	×	×	×	○
3	×	×	×	○
4	×	×	○	○
5	×	×	○	○
6	×	×	○	○
7	×	×	○	○
8	×	×	○	○
9	×	×	○	○
10	×	×	○	○

구하여 분석하였다.

주사전자현미경 관찰. PVA/DMSO 겔을 상온에서 5일 동안 에탄올로 치환한 다음 감압건조하여 분자량 및 비누화도에 따른 PVA 건조겔을 얻었다. 건조겔은 액체 질소에서 파단하여 파단면을 이온코터로써 금으로 증착한 후, 주사전자현미경 (S-2400, Hitachi사)을 사용하여 15 kV의 가속전압하에서 배율 10000으로 관찰하였다.

결과 및 고찰

Table 2는 시료 PVA-800을 사용하여 농도가 5, 10, 15, 20 wt%인 용액을 제조한 다음 동결-용해 과정을 10회까지 반복하여 겔이 형성되는지를 살펴본 결과이다. 농도가 5, 10%인 경우에는 10회까지 동결-용해를 반복하여도 DSC 곡선상에 용융 피크가 관찰되지 않는 것으로 보아 안정한 겔이 형성되지 않음을 알 수 있었다. 그리고 15%인 경우에는 반복 횟수 4회부터 (시료에 따라서는 2회부터) 겔이 형성되었으며 농도가 20%인 경우에는 반복 횟수 1회부터 겔이 형성됨을 알 수 있었다. 겔의 형성만을 고려하면 농도가 20%인 경우가 효과적인 농도라고 할 수 있으나 중합도가 큰 시료의 경우에는 점도가 너무 높아 용액의 제조와 취급에 어려움이 있었고, 겔화거동에 미치는 PVA의 분자량 및 비누화도의 영향을 비교 분석하기에는 겔화의 진행이 빠르기 때문에 최적 농도를 15%로 고정하여 이후의 실험에 적용하였다.

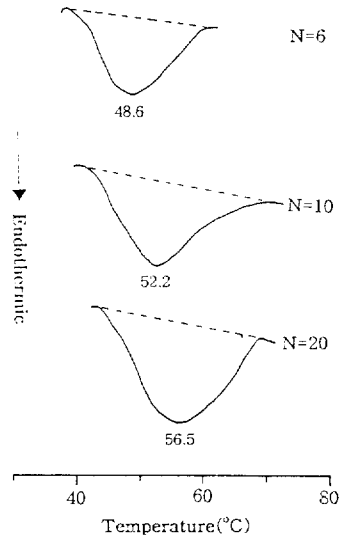


Figure 2. DSC thermograms of PVA-350/DMSO gel prepared by repeated cycles (N) of freezing-thawing.

먼저 PVA/DMSO 용액의 겔화거동에 미치는 중합도 및 비누화도의 상대적인 영향을 살펴보기 위해 중합도와 비누화도가 다른 3종류의 PVA 시료 (PVA-350, 800, 1100)를 사용하였다 (Table 1 참고). Fig. 2에서 Fig. 4까지는 각 PVA 시료들로부터 얻어진 PVA/DMSO 겔의 동결-용해 반복 횟수 (N=6, 10, 20)에 따른 DSC 곡선상의 용융 피크의 변화를 나타내었다. 시판되는 시료 중 분자량이 가장 작은 것으로서 중합도가 350이고 비누화도가 97%인 PVA-350 시료의 경우 (Fig. 2)는 N이 증가하면서 용융 피크의 온도 및 용융 엔탈피의 증가가 관찰되었다. 그리고 중합도가 800이고 비누화도가 98%인 PVA-800 시료의 경우 (Fig. 3)는 N에 따른 용융 피크의 온도 및 용융 엔탈피의 증가가 현저하였다. 또한 시판되는 시료 중 분자량이 가장 큰 것으로서 중합도가 1100이며 비누화도가 95%인 PVA-1100 겔의 경우 (Fig. 4)에는 N이 20회까지 증가하여도 용융 피크의 온도 및 용융 엔탈피의 증가가 거의 관찰되지 않는 것으로 나타났다. Fig. 5와 Fig. 6에는 이들 3가지 시료에 대하여 반복 횟수 N에 따른 용융 피크의 온도와 용융 엔탈피의 변화를 각각 나타내었다.

Fig. 5와 6에서 알 수 있듯이 중합도가 가장 큰

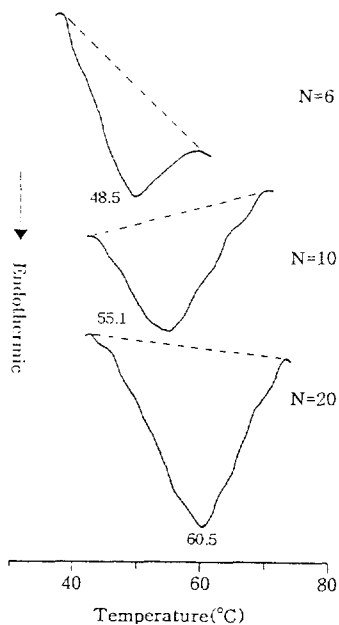


Figure 3. DSC thermograms of PVA-800/DMSO gel prepared by repeated cycles (N) of freezing-thawing.

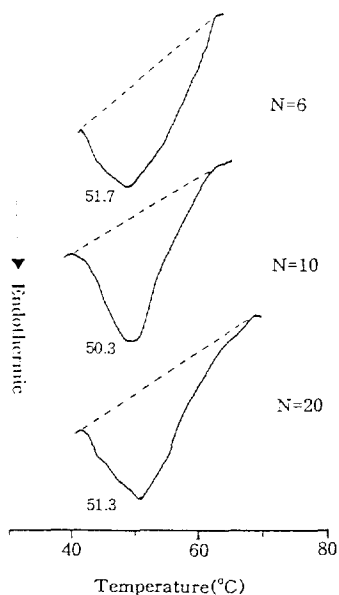


Figure 4. DSC thermograms of PVA-1100/DMSO gel prepared by repeated cycles (N) of freezing-thawing.

PVA-1100 겔의 경우 N이 2회부터 겔의 용융 피크가 관찰되었으며 초기에는 다른 시료에 비하여 높

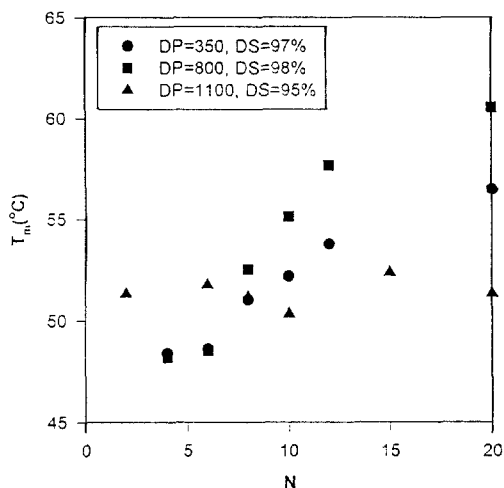


Figure 5. Gel melting temperatures (T_m) of PVA/DMSO gel with the different DP and DS.

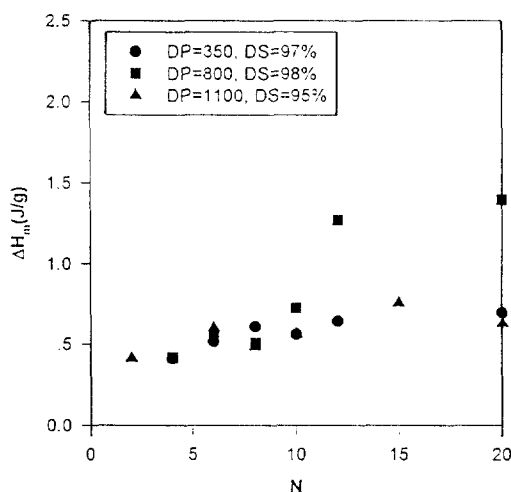


Figure 6. Endothermic enthalpies (ΔH_m) of PVA/DMSO gel with the different DP and DS.

은 용융 피크 온도를 나타내었지만 N을 20회까지 반복하여도 용융 피크의 온도 및 용융 엔탈피에는 거의 변화가 없는 것으로 나타났다. 이러한 현상은 Nambu가 PVA 수화겔에 관한 연구결과에서도¹⁷ 언급하였듯이 분자량이 클 경우에는 엉킴이 상당히 존재하여 초기에는 동결시 분자쇄간의 수소결합이 엉킴 부분에서 용이하게 형성된다. 따라서 중합도가 큰 PVA-1100 겔이 초기에 높은 용융 온도가 관찰된

것은 엉킴부근에서의 수소결합 형성에 기인하는 것으로 생각된다. 그러나 이 시료에서 반복 횟수의 증가에 따른 용융 거동의 변화가 거의 없는 것은 분자량의 영향보다는 PVA-1100의 비누화도가 낮기 때문에 잔류하는 아세틸기가 동결-용해가 반복되어도 분자쇄간의 수소결합이 더 이상 효과적으로 일어나지 못하게 입체적인 장애를 하기 때문인 것으로 설명할 수 있다. 그러나 PVA-350, PVA-800의 경우에는 반복 횟수가 적은 경우에는 엉킴의 기여가 상대적으로 적기 때문에 초기에는 PVA-1100의 경우만큼 분자쇄간의 수소결합이 가교점으로 작용할만큼 안정하지는 않지만 반복 횟수 N 이 증가하면서 PVA-1100보다는 비누화도가 높아 수소결합의 증가가 두드러지기 때문에 겔의 용융 피이크 온도가 현저히 증가하는 것으로 판단되었다. 특히 이러한 비누화도의 영향으로 비누화도가 가장 높은 PVA-800 겔이 N 에 따른 용융 온도 및 용융 엔탈피의 증가가 가장 현저하였고 또한 최종적으로 가장 높은 겔의 용융 피이크의 온도 및 용융 엔탈피를 나타내었다. 따라서 PVA의 중합도가 클 경우에는 초기에 수소결합 형성에는 유리하게 작용할지는 모르나 겔의 안정화에는 근본적으로 중합도보다는 비누화도가 훨씬 더 중요한 인자라는 사실을 확인할 수 있었다.

본 연구에서는 비누화도의 영향을 체계적으로 살펴보기 위해 중합도를 고정하고 비누화도만을 달리하는 PVA 시료를 사용하여 겔화거동을 살펴보았다. 동결-용해를 반복하여 PVA 용액을 겔화시킬 때 가교점으로 작용하는 미세결정은 주로 PVA 분자쇄간의 수소결합으로 이루어진다는 것은 잘 알려진 사실이다.³ 앞서 살펴보았듯이 PVA의 비누화도는 수소결합 형성에 중요한 인자로 작용하며 비누화도가 낮을 경우에는 잔류하는 아세틸기가 많기 때문에 수소결합 형성에 방해가 주게된다. Fig. 7은 중합도는 800정도이고 비누화도가 다른 PVA 시료로부터 제조된 겔의 DSC 곡선을 $N=20$ 에 대하여 비교한 것이다. 비누화도가 96 몰%에서 99 몰%로 증가함에 따라서 용융 피이크온도는 54 °C에서 64 °C로 증가하였고 용융 엔탈피도 0.64 J/g에서 1.93 J/g으로 증가하였다. Fig. 8과 Fig. 9에는 동결-용해 반복 횟수 N 에 대하여 용융 피이크온도 및 용융 엔탈피를 나타내었다. 이 그림에서 알 수 있는 바와 같이 비누화도가 높을

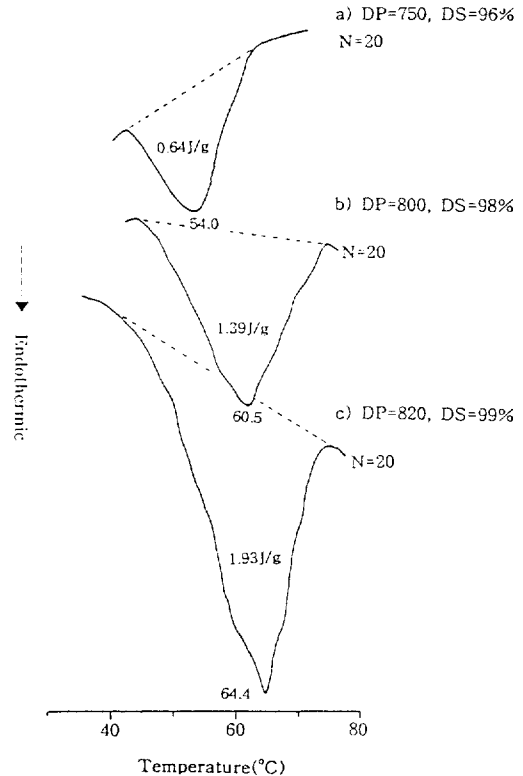


Figure 7. DSC thermograms of PVA/DMSO gel prepared by repeated 20 cycles of freezing-thawing.

수록 용융 피이크의 온도와 용융 엔탈피가 현저하게 증가하였다. 특히 비누화도 99 몰%인 경우에는 $N=2$ 부터 용융 피이크가 관찰되었으며 $N=20$ 에서는 용융 피이크온도가 64.4 °C까지 증가하였다. 그리고 비누화도 96%와 98%인 시료 사이에는 초기에는 두드러진 용융 온도 및 용융 엔탈피의 차이는 보이지 않았으나 N 이 증가하면서 상당한 차이를 나타내었다. 여기서 언급하고자 하는 특이한 사실은 비누화도 90%인 PVA 시료를 사용하여 겔화거동을 살펴본 결과 비누화도 95%이상인 다른 시료와는 달리 N 이 20회까지 반복되어도 겔화가 진행되지 않았다. 따라서 PVA가 안정한 겔을 형성하기 위해서는 그것이 갖는 비누화도가 90%보다 다소 높은 어떤 임계값이 존재한다고 볼 수 있다. 이와 같이 비누화도에 따른 PVA의 겔화거동의 두드러진 차이는 앞서 언급하였듯이 PVA 겔의 형성이 -20 °C로 동결될 때 용매인 DMSO의 결정화에 따른 상분리 때문에 PVA가 배

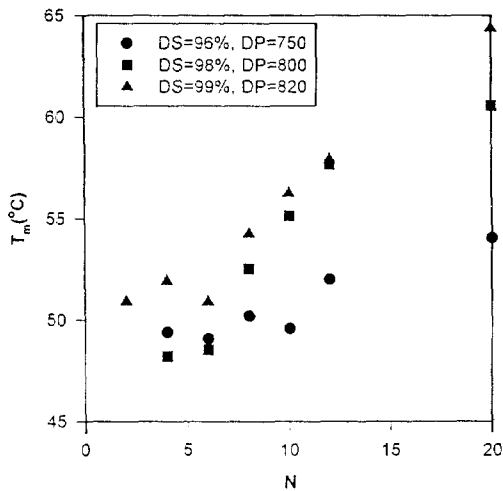


Figure 8. Gel melting temperatures (T_m) of PVA/DMSO gel with different DS.

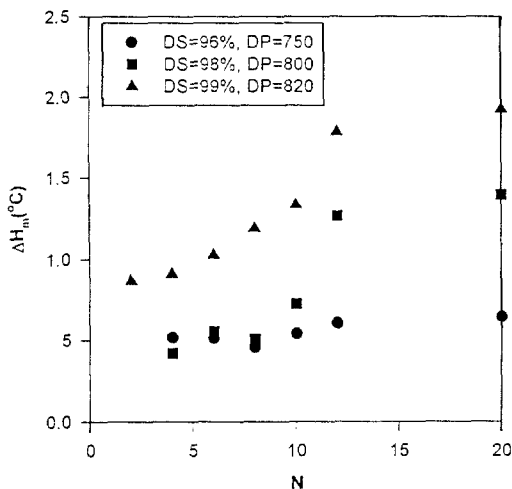
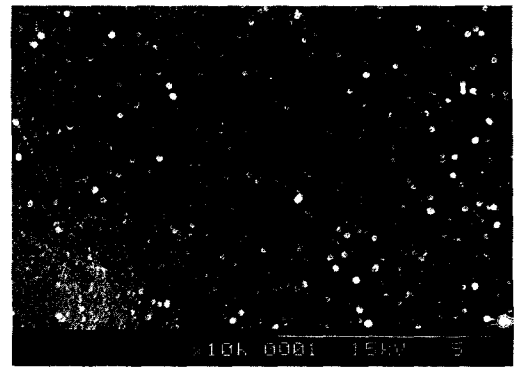
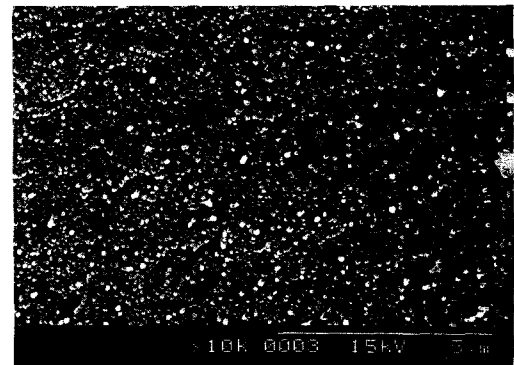


Figure 9. Endothermic enthalpies (ΔH_m) of PVA/DMSO gel with different DS.

제되어 국소적으로 PVA가 풍부한 상이 형성된다. 따라서 PVA 분자쇄간의 수소결합에 기인하여 결정 핵이 형성되고 30 °C의 용해과정에서 주로 결정화가 진행된다. 이와 같은 동결-용해가 반복되면서 미세결정이 형성되어 겔의 가교점으로 작용하게 되는데 이 과정에서 비누화도가 낮을 경우에는 잔류하는 아세틸기의 입체장애 효과가 커서 분자간 수소결합의 형성을 방해하기 때문에 N이 증가하여도 미세결정의 형



(a)



(b)

Figure 10. SEM photographs of PVA gel; (a) DS=96% (magnification $\times 10000$) and (b) DS=99% (magnification $\times 10000$).

성이 용이하지 않아 안정한 겔의 형성이 곤란하게 된다. Fig. 10은 비누화도가 다른 PVA로부터 얻어진 건조겔의 파단구조를 비교한 주사전자현미경 사진이다. 사진 (a)와 (b)는 비누화도 96 몰%인 PVA-96과 비누화도 99 몰%인 PVA-99로부터 반복 횟수 N을 4회로 하여 제조된 PVA/DMSO 겔을 비용제인 에탄올로 치환하여 DMSO를 추출하고 건조시킨 겔에 대한 것이다. (a)와 비교하여 비누화도가 높은 (b)는 상분리에 기인한 분자간 수소결합이 용이하여 겔의 가교점으로 작용하는 PVA의 미세결정이 에탄올 치환 및 건조과정에서 비교적 파괴되지 않고 건조후에도 어느 정도 유지되기 때문에 그에 따른 파단면상의 조밀한 droplet들을 관찰할 수 있었다. 이와 같은 조밀한 droplet들은 PAN/propylene carbonate의 건조겔에서도¹⁸ 관찰된 바 있다. 이상의 결과로부

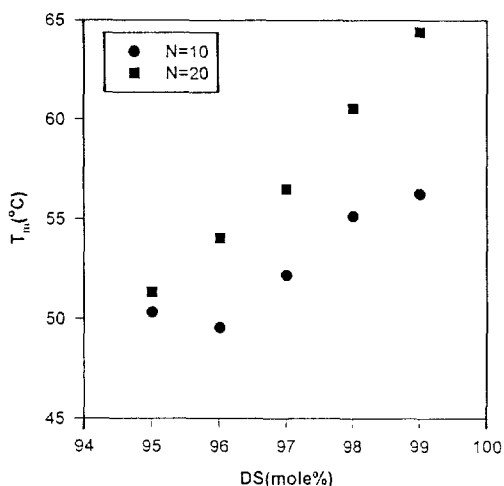


Figure 11. Gel melting temperatures (T_m) of PVA/DMSO gel as a function of DS.

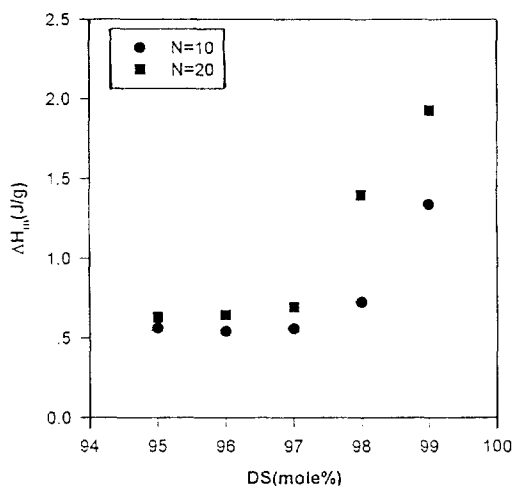


Figure 12. Endothermic enthalpies (ΔH_m) of PVA/DMSO gel as a function of DS.

터 Fig. 11과 Fig. 12에는 중합도를 무시하고 비누화도 95-99 몰%인 모든 시료에 대하여 N=10과 N=20일 때의 용융 피이크의 온도 및 용융 엔탈피의 변화를 보였다. Fig. 11에서 알 수 있듯이 비누화도가 증가함에 따라서 N=10과 N=20인 경우 사이의 용융 피이크온도의 상승폭이 증가하는 것으로 보아 미세결정이 비누화도가 높을수록 그 크기가 커져 안정화하는 것으로 생각된다. Fig. 12의 용융 엔탈피의 변화도 N=10과 N=20 사이에 상승폭이 비누화도

가 높은 98 몰%와 99 몰%에서 큰 것으로 보아 미세결정의 크기뿐만 아니라 양도 N에 따라 많아지는 것으로 추정할 수 있었으며 이와 같은 결과는 비슷한 비누화도 범위의 PVA를 사용하여 수화겔의 형성거동을 검토한 Watase와 Nishinari의 연구결과와^{14,19-21} 잘 일치하였다.

결 론

분자량 및 비누화도를 달리한 PVA로부터 용제를 DMSO를 사용하여 겔화거동을 시차주사 열량계로 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 분자량 및 비누화도가 각기 다른 PVA/DMSO 겔에 대한 용융 거동으로부터 PVA의 분자량보다는 비누화도가 겔화에 더욱 중요함을 알 수 있었다.
2. 비누화도가 낮은 PVA로부터 얻어진 겔의 경우에는 동결-용해의 반복 횟수가 20회까지 증가하여도 겔의 용융 온도 및 용융 엔탈피의 증가는 두드러지지 않았다.
3. 비누화도가 높은 PVA로부터 얻어진 겔의 경우에는 동결-용해가 반복됨에 따라 겔의 용융 온도 및 용융 엔탈피의 증가가 현저하였다.

감사의 글: 이 논문은 1995년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의해 연구되었음.

참 고 문 헌

1. N. Hirai, *Nippon Kagaku Zasshi*, **75**, 697 (1954).
2. M. Nanbu, *Kobunshi Kako*, **32**, 523(1983).
3. S. H. Hyon, W. I. Cha, and Y. Ikada, *Kobunshi Ronbunshu*, **46**, 673 (1989).
4. T. Hirai, H. Maruyama, T. Suzuki, and S. Hayashi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 1449 (1992).
5. T. Hirai, H. Maruyama, T. Suzuki, and S. Hayashi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 1849 (1992).
6. T. Hirai, H. Maruyama, T. Suzuki, and S. Hayashi, *Kobunshi Ronbunshu*, **46**, 613 (1989).
7. M. Suzuki, *Kobunshi Ronbunshu*, **46**, 603 (1989).
8. W. I. Cha, S. H. Hyon, and Y. Ikada, *Polym. Prep. (Japan)*, **38**, 4406 (1989).
9. P. Cebe and D. Grubb, *J. Mater. Sci.*, **20**, 4465 (1985).

10. Japan Patent 60-108,711 (1985).
11. L. Z. Rogovia, G. L. Slonimskii, L. S. Gembitskii, Y. A. Serovia, V. A. Grigoreva, and Y. N. Guberkova, *Polym. Sci. USSR*, **15**, 1411 (1973).
12. K. Yamaura, H. Katoh, T. Tanigami, and S. Matsuzawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 2347 (1987).
13. M. A. V. Axelos and M. Kolb, *Makromol. Chem., Makromol. Symp.*, **45**, 23 (1991).
14. M. Watase and K. Nishinari, *Makromol. Chem.*, **190**, 155 (1989).
15. A. Beresniewicz, *J. Polym. Sci.*, **35**, 321(1959).
16. A. Nakajima, *Kobunshi Kagaku*, **11**, 142 (1954).
17. M. Nambu, *Kobunshi Ronbunshu*, **47**, 659 (1990).
18. M. B. Ko, I. H. Kwan, W. H. Jo, and T. W. Son, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **32**, 945 (1994).
19. M. Watase and K. Nishinari, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **23**, 1803 (1985).
20. M. Watase and K. Nishinari, *Makromol. Chem.*, **189**, 871 (1988).
21. M. Watase and K. Nishinari, *Polymer J.*, **21**, 567 (1989).