

Poly(acrylamide)-Gelatin 상호침투가교 고분자의 합성과 물성

신홍수 · 김소연 · 이광현* · 김선정** · 이영무†

한양대학교 공과대학 응용화학공학부, *한양대학교 의과대학 정형외과, **재활공학 연구센터
(1998년 3월 20일 접수)

Synthesis and Properties of Poly(acrylamide)- Gelatin Interpenetrating Polymer Networks

H. S. Shin, S. Y. Kim, K. H. Lee*, S. J. Kim**, and Y. M. Lee†

Department of Industrial Chemistry, School of Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

*Department of Orthopedics Surgery, College of Medicine, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

**Korea Orthopedics and Rehabilitation Engineering Center, 47-3, Koosan-dong, Incheon 403-120, Korea

†e-mail : ymlee@email.hanyang.ac.kr

(Received March 20, 1998)

요약: Poly(acrylamide)(PAAm)와 젤라틴으로 이루어진 상호침투가교 고분자 겔을 합성하여 이의 구조를 분석하고 팽윤 거동, 열적 특성, 기계적인 강도 그리고 열 보존력 등을 고찰하였다. Methylenebisacrylamide를 가교제로 사용하고 산화환원 개시반응에 의하여 가교된 AAm사슬을 얻어내었으며, UV조사에 의해 젤라틴 부분이 가교되어 3차원적인 IPN구조를 형성하였다. 합성된 IPN겔들은 모두 80% 이상의 높은 함수율을 나타내었고 가교제의 양이 감소하고 IPN내의 PAAm의 함량이 증가할수록 팽윤도가 증가하였다. 함수율 70%인 IPN겔의 기계적 강도 측정결과, IPN내의 젤라틴의 함량이 증가할수록 겔의 신율은 감소하였다. TGA를 이용하여 열적 특성을 조사한 결과, 젤라틴 함량이 많을수록 초기분해가 낮은 온도로 전이되었다. 열 보존력 측정실험에서 합성된 PAAm-젤라틴 겔은 기계적 강도를 유지하면서 높은 함수율에 의한 열 보존효과가 우수함을 알 수 있었다.

ABSTRACT: The interpenetrating polymer networks(IPN) composed of poly(acrylamide) and gelatin were synthesized by sequential method. That is, acrylamide monomer was polymerized and crosslinked with redox initiation, followed by the crosslinking of gelatin by using UV irradiation. We investigated their structure, swelling behavior, thermal property and mechanical strength. Swelling ratios of all PAAm-gelatin IPN hydrogels were relatively high, and their equilibrium water contents increased as the amount of crosslinking agents in the feed decreased and the content of PAAm increased. Gelatin within the IPN gels affected the decrease of elastic properties of IPN gels. From the heat conservation tests, IPN gels were considered to being applied to cold or hot pack around the sprained legs.

Keywords: poly(acrylamide), gelatin, interpenetrating polymer network(IPN), hydrogel, equilibrium water content.

서 론

고분자 겔은 가교된 3차원적인 구조를 가지는 물질이며 하이드로겔은 친수성기를 그 구조 내에 함유

하고 있어서 물에서 쉽게 팽윤되지만 녹지않는 특성을 가진다. 고분자 겔은 분자 내의 사슬들이 물리적 혹은 화학적으로 결합된 구조를 가지며 이들 분자들의 결합은 3차원적인 네트워크 내에 물리적인 안정

성을 부여해 주어 수용액상에서 고분자와 물 사이의 열역학적인 상호작용에 의해 팽윤이 될 수 있도록 해 준다.¹ 최근 이들 하이드로겔을 생체재료로 사용하려는 연구가 활발히 진행되어져 왔는데 친수성기의 영향으로 생체내의 적합성이 뛰어나고 팽윤되어지는 수용액의 환경, 예를 들면 온도, pH, 이온의 종류와 세기, 전기적인 자극 등을 조절하여 원하는 팽윤거동을 얻어낼 수 있기 때문에 분리용 막이나 생체 감응성 센서, 약물전달 시스템, 그리고 인공장기의 재료 등으로 사용되어져 왔다.²⁻⁵

상호침투가교 고분자(interpenetrating polymer network) (IPN)는 두가지 이상의 고분자 물질들이 3차원적인 네트워크를 형성하는 다성분계의 고분자 재료를 말하며 재료에 원하는 기능성을 부여하기 쉬운 특성을 가진다. 이 IPN은 제조방법에 따라서 순차가교 IPN과 동시가교 IPN으로 나뉘어질 수 있으며 순차가교 IPN의 경우 우선 한가지 종류의 가교고분자를 얻어낸 다음 여기에 독립적인 가교구조를 형성할 단량체 용액을 흡수시켜 다시 가교시키는 방법을 취하는데 원하는 물질의 가교정도를 조절하기가 쉬우며 서로 반응에 영향을 주지않는 가교제나 개시제를 사용하므로 반응을 예측하기 쉬운 특성을 가진다.⁶ 이들 순차가교 IPN은 처음에 형성된 가교고분자가 주로 고무상태를 갖는 탄성체로 사용되어지고 두번째 가교되는 물질이 내충격성 등의 원하는 물리적인 특성 등을 가진 물질들로 합성되어진다.⁷

Poly(acrylamide) (PAAm)와 젤라틴은 생체적 합성이 뛰어나 생체 재료용 고분자 물질로 널리 사용되어져 왔다. AAm은 수용성 단량체로서 산화환원 개시반응이나 열중합에 의하여 라디칼 반응을 일으키며 UV-irradiation에 의해서도 고분자를 형성할 수 있다.⁸⁻¹⁰ PAAm하이드로겔은 4개의 반응성기를 가진 methylenebisacrylamide (MBAAm)와 AAm을 공중합시켜 가교구조를 형성하며 가교된 고분자 내에 친수성기를 포함하고 있으므로 수용액상에서 팽윤이 쉽게 되어진다. 이렇게 합성된 PAAm 하이드로겔의 기계적인 성질이나 구조 등에 대한 연구가 활발히 진행되어져 왔으며, 이 AAm계 고분자들은 접착제, 전기 영동에 사용되는 충전용 겔, 침전제, 섬유처리제 등 공업적으로 사용되어짐과 동시에 최근 들어 생체재료로서 약물전달시스템의 매트릭스로 이용되는 등 그 용

용범위가 매우 넓다.¹¹⁻¹³ 합성된 PAAm 하이드로겔의 독성 실험을 해 본 결과 protozoan spirostomun ambiguum 미생물이 활동하고 생존해 나가는데 전혀 독성을 가지지 않는다는 연구가 보고된 바 있어 인체에 무해할 것으로 사료되어진다.¹⁴

여러 개의 아미노산 잔기들로 구성되어 있는 젤라틴은 생체재료로 널리 사용되어져 왔으며 이는 물에 쉽게 녹아 다루기가 편리하고, 인체에 무해하며, 생분해성을 가지기 때문이다. 이들 젤라틴을 생체재료로 사용할 경우 기계적인 성질이 증가하고 pH 등에 따라 분자구조가 변하는 등의 성질을 가지고 있음이 보고된 바 있다.¹⁵ 젤라틴의 가교에는 glutaraldehyde나 물에 녹는 carbodiimide 등을 가교제로 사용하는 화학적인 가교와 UV를 사용하는 방법들이 이용되어져 왔다.¹⁶⁻¹⁸

본 연구에서는 AAm과 젤라틴에 산화환원 반응과 UV조사를 순차적으로 행하여 IPN겔을 제조하고 이 겔의 팽윤정도와 기계적인 특성에 관한 실험을 행하였다. AAm의 가교도를 조절하여 최대한 팽윤될 수 있는 조건을 가진 1차적인 네트워크를 형성시킨 다음 UV조사를 통해 젤라틴 영역을 가교시켜 물리적인 강도를 가지는 2차적인 네트워크를 얻어내었다. 다른 순차가교 IPN의 경우 1차적으로 형성된 가교 PAAm겔에 젤라틴을 팽윤시켜 2차적인 네트워크를 형성시켰는데 이 경우 2차 네트워크인 젤라틴이 균일한 영역을 형성하기 어려웠다. 본 실험에서는 UV조사를 이용하여 처음부터 두가지 단량체를 일정한 혼합비로 섞어 좀더 간단히 원하는 물질을 합성하였다. 특히 UV를 이용하여 가교되는 반응은 반응열 조절이 필요하지 않고 미반응된 개시제를 제거할 필요가 없으므로 젤라틴을 가교시키는데 널리 사용되어지고 있다.

지금까지 이들 IPN겔에 대한 기계적인 강도나 팽윤거동에 대한 연구가 효과적으로 진행되어지지 않았으며 산화환원 개시반응과 UV조사에 의하여 순차적으로 합성된 IPN은 그 합성 방법이 매우 간단하여 널리 응용이 가능하리라 여겨진다.

실 험

시료 및 시약. IPN 합성에 사용된 acrylamide

(AAM) 단량체는 Junsei Chemical Co. (분자량: 71)의 시약을 CHCl_3 로 재결정하여 사용하였다. 가교제로 사용된 methylenebisacrylamide (MBAAM) (분자량: 154)과 개시제로 사용된 ammonium persulfate (APS) (분자량: 228)는 모두 Aldrich Chem. Co.의 시약급을 정제없이 사용하였다. 젤라틴은 Kyunggi Gelatin Co.로부터 구입하여 정제없이 사용하였으며 사용된 젤라틴은 등전점이 pH 4.96이고 이론적인 분자량은 100000이며 함량이 glycine (27%), proline과 hydroxyproline (25%), glutamic acid (10%), arginine (8%), aspartic acid (6%), residues (15%)이었다.

Poly(acrylamide) (PAAm) 겔의 제조. AAm을 초순수에 녹여 5 mol%의 수용액을 제조한 다음 개시제인 APS와 가교제인 MBAAM을 넣고 질소 분위기에서 30분동안 교반하였다. 반응용기의 온도는 저온 bath를 이용하여 10 °C를 유지시켜 주었으며, 잘 교반된 용액을 주사기로 취하여 실리콘으로 밀폐된 유리판 몰드에 주입하고 45 °C에서 24시간동안 반응시켜 PAAm 겔을 합성하였다. 개시제는 AAm 단량체에 대하여 0.25 mol%로 반응시켰으며 가교제의 농도를 0.05, 0.1, 1, 5, 10 wt%로 조절하여 반응시켰다. 합성된 PAAm 겔은 초순수로 2일간 세척하여 미반응된 AAm 단량체를 제거하였으며 이를 50 °C의 환류식 오븐에서 일주일동안 건조하였다.

PAAm-젤라틴 IPN 겔의 제조. 5 mol%의 AAm 수용액에 0.1 wt%의 가교제와 0.25 mol%의 개시제를 넣은 다음 서로 다른 물 조성비에 따라 젤라틴을 넣고 질소 분위기 하에서 교반시킨다. 젤라틴은 상온에 녹지 않으므로 반응용기의 온도를 55 °C로 올려주었으며 1시간 안에 옅은 브라운 색의 투명한 용액을 얻어내었다. 잘 교반된 용액을 주사기로 취하여 실리콘으로 밀폐된 유리판 몰드에 주입하고 45 °C에서 24시간동안 반응하여 PAAm만이 가교된 semi-IPN을 얻었다. 이 semi-IPN 겔을 꺼낸 다음 450 W medium pressure UV lamp (ACE GLASS)로 UV를 사용하여 10분동안 조사하여 PAAm-젤라틴 완전가교 IPN을 얻었다. 합성된 PAAm/젤라틴 겔은 초순수로 2일간 세척하여 미반응된 단량체와 젤라틴을 제거하였으며 이를 50 °C의 환류식 오븐에서 일주일동안 건조하였다.

IPN 겔의 구조분석. 합성된 IPN 겔은 열중량분석기 (DuPont Instrument 951 Thermogravimetric Analyzer)를 이용하여 분해온도를 측정하였으며 시료를 50 °C에서 700 °C까지 10 °C/min의 속도로 승온시키면서 온도에 따른 IPN 겔의 무게 변화를 측정하였다.

IPN 겔의 팽윤거동 실험. 합성된 겔의 물에 대한 팽윤거동을 조사하였다. 건조된 PAAm 겔과 PAAm-젤라틴 겔의 무게를 측정한 다음 각각을 증류수에 넣고 무게의 변화를 측정하였다. 물의 온도를 25 °C로 유지하면서 평형상태에 이를 때까지 30분~1시간 간격으로 겔의 무게 변화를 조사하였다. 팽윤시간과 고분자 겔에 침투된 팽윤용액의 무게 증가는 다음의 식을 이용하여 해석하였다.¹⁹

$$\frac{M_t}{M_\infty} = Kt^n$$

M_∞ 은 평형상태 시에 팽윤된 겔의 무게이며 M_t 는 시간 t 에서의 겔의 무게, K 는 분자구조에 따른 고유상수를 나타내며, n 은 Fickian 혹은 non-Fickian 팽윤거동을 나타내어주는 지수이다. 물에 대한 겔의 함수율은 다음의 식으로 계산하였다.

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

여기서 W_d 는 건조상태의 겔의 무게, W_s 는 팽윤된 상태의 겔의 무게를 나타낸다.

겔의 기계적인 강도 측정. 건조된 IPN 겔을 25 °C, 전해질을 제거한 물에서 각각의 함수율이 70%에 이를 때까지 팽윤시키고 이 팽윤된 IPN 겔의 기계적인 강도를 Toyo Baldwin UTM-400을 이용하여 인장강도와 break 상태까지의 신율을 조사하였다. 50 kgf의 load cell을 사용하였으며 측정속도는 10 mm/min이었고, 시편의 규격은 dumbell type의 몰드를 사용하여 제조하였으며 neck 부분의 길이는 6 mm, 양끝의 길이는 15 mm, 두께는 1 mm였다.

겔의 열 보존력 실험. 팽윤된 겔의 열 보존력을 측정하기 위해 3일동안 팽윤시켜 평형상태에 도달된 IPN 겔을 비닐팩으로 밀봉시킨다. 이 밀봉된 겔의 표

면에 thermo-couple를 장착하고 80 °C로 가열된 물에 10분동안 집어넣어 둔 다음 25 °C의 밀폐된 공간에서 5분 간격으로 온도의 변화를 측정하였다.

결과 및 고찰

고분자 겔의 제조. AAm을 중합하는 방법은 라디칼중합, 현탁중합, 용액중합, 광중합 등으로 많은 연구가 되어져 왔으며 본 연구에서는 APS를 개시제로 사용하여 45 °C에서 반응시켰다. APS를 개시제로 이용한 반응은 매우 빠르게 이루어지며 3~24시간 정도 반응시킬 경우 충분히 반응이 이루어진다고 보고된 바 있다.¹⁹ PAAm의 가교는 MBAAm을 가교제로 사용하여 행하였으며 단량체와 가교제, 개시제 모두 수용성으로 물에 잘 녹고 반응이 쉽게 이루어진다. 하지만 효과적인 반응을 위하여 모든 조건에서 질소 분위기를 유지해 주었다. Table 1에 합성한 PAAm겔의 종류와 가교제 및 개시제의 농도를 표시하였다.

순차가교 IPN 합성법에 따라 AAm과 젤라틴이 혼합된 용액을 유리판 몰드에서 열중합시켜 가교된 PAAm사슬을 얻어내었으며 이를 다시 UV를 이용하여 젤라틴을 10분동안 가교하여 PAAm-젤라틴 IPN겔을 얻을 수 있었다. Table 2에 합성한 PAAm-젤라틴 IPN겔의 PAAm과 젤라틴의 조성비를 나타내었다.

젤라틴은 glutaraldehyde나 carbodiimide 등을 가교제로 사용하여 화학적으로 가교될 수 있으나 미반응된 가교제를 제거해야 하고 carbodiimide의 경우 값이 비싼 단점이 있다. 반응 메커니즘이 정확히 알려지지 않는 않지만 UV를 이용하여 가교를 할 경우

Table 1. Sample Designation and Composition of Crosslinked Poly(acrylamide) Gels

sample	AAm ^a (g)	MBAAm ^b		APS (g) ^c
		wt%	(g)	
AM-1	2.13 ^d	0.15	0.001065	0.1704 ^e
AM-2	"	0.10	0.002124	"
AM-3	"	1.00	0.021240	"
AM-4	"	5.00	0.107640	"
AM-5	"	10.00	0.212000	"

^a Acrylamide. ^b *N,N'*-Methylene bisacrylamide. ^c Ammonium persulfate. ^d 5 mol%. ^e 0.25 mol%.

Table 2. Sample Designation and Composition of PAAm-Gelatin IPN Gels

sample	feed ratio(wt)		AAm gelatin (g)	(g)	MBAAm ^b (g)	APS ^c (g)
	AAm ^a	gelatin				
AG01	0	1	0	2.130	0	0
AG11	1	1	2.13 ^d	2.130	0.002124 ^e	0.1704 ^f
AG21	2	1	"	1.065	"	"
AG51	5	1	"	0.465	"	"
AG10	1	0	"	0.000	"	"

^a Acrylamide. ^b *N,N'*-Methylenebisacrylamide. ^c Ammonium persulfate. ^d 5 mol%. ^e 0.1 wt%. ^f 0.25 mol%.

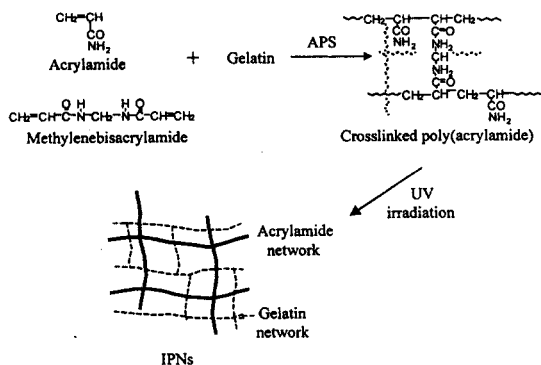


Figure 1. Schematic diagram of IPN synthesis.

UV 가교시간에 따라 팽윤정도가 변화하는 사실을 확인한 연구가 있었으며 반응이 간편하고 본 실험과 같이 PAAm-젤라틴이 3차원적으로 가교되어 있는 구조를 가지는 화합물의 경우 젤라틴이 쉽게 풀어지지 않으므로 UV조사에 의한 가교가 가능하였다. 또한 AAm만을 상온에서 10분동안 15 cm의 거리에서 UV조사할 경우 전혀 반응이 이루어지지 않았으므로 순차가교 IPN은 상호 독립적인 메커니즘에 의하여 가교가 이루어지고 서로 다른 사슬의 반응에 영향을 미치지 않음을 확인하였다. 이들 반응의 메커니즘을 Fig. 1에 나타내었다.

합성된 IPN겔의 구조분석. PAAm-젤라틴 IPN겔은 구조 내에 모두 -NH₂, -COOH를 가지므로 FT-IR로 분석하여 각각의 합성된 IPN의 뚜렷한 차이를 얻어낼 수 없었지만 이들 작용기들로부터 기인된 1600 cm⁻¹ 부근과 3500 cm⁻¹ 부근의 특성피크가 나타남을 확인하였다. 화학적인 가교의 경우 아미노산 추출법을 사용하여 가교된 구조를 밝히는 방법들이

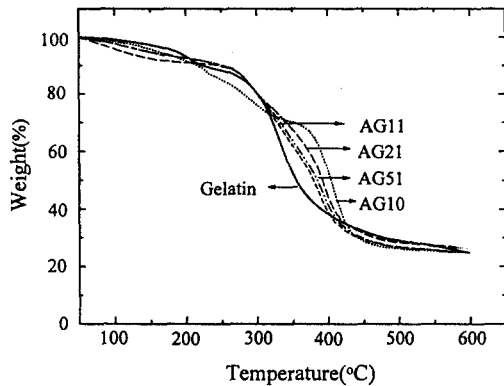


Figure 2. TGA thermograms of IPN gels.

연구되어져 왔다.²⁰ 고분자 겔은 이런 분석방법들보다는 팽윤시의 거동이나 기계적인 강도를 측정하여 분석하는 것이 일반적이다.

TGA를 이용하여 IPN겔의 열적 특성을 조사하였다. Fig. 2에 의하면 가교된 AAm의 분해가 300 °C에서 400 °C 사이에서 일어나며 젤라틴은 이보다 낮은 온도에서 분해가 일어났다. 이 하이드로겔의 경우 팽윤도를 높이기 위하여 가교제의 양을 최대한 적게 사용하였고 이 때문에 초기분해는 낮은 온도에서부터 시작됨을 관찰하였다. IPN내에 낮은 온도에서 분해가 일어나는 젤라틴의 함량이 증가할수록 TGA의 열중량 곡선이 왼쪽(낮은 온도)으로 전이되어가는 것을 알 수 있었다.

IPN겔의 팽윤거동 실험. 건조된 PAAm겔과 PAAm-젤라틴 IPN겔을 일정한 크기(0.5×0.5×0.2 cm)로 잘라서 건조상태의 무게를 잰 다음 증류수에 넣고 온도를 25 °C로 유지하면서 팽윤되는 무게를 조사하였다. 건조된 PAAm겔의 팽윤도와 가교제의 양과의 관계를 Fig. 3에 표시하였다. 가교제를 0.05 wt%에서 10 wt%로 변화시키는 경우 가교제의 양이 증가할수록 팽윤도가 감소하는 경향성을 보여주었다. 하지만 가교제의 양이 0.05 wt%일 경우 단량체에 대한 가교제의 양이 너무 적어서 팽윤시의 무게가 많이 증가하기는 하였으나 안정성이 없어져 수용액 속으로 녹아 나오는 것을 육안으로도 확인할 수 있었다. 또한 가교제의 양이 많아질수록 유리상의 특징을 가지므로 상온에서 탄성을 가지면서 물에 대한 높은 흡수율을 유지하기 위해서는 가교제의 농도가

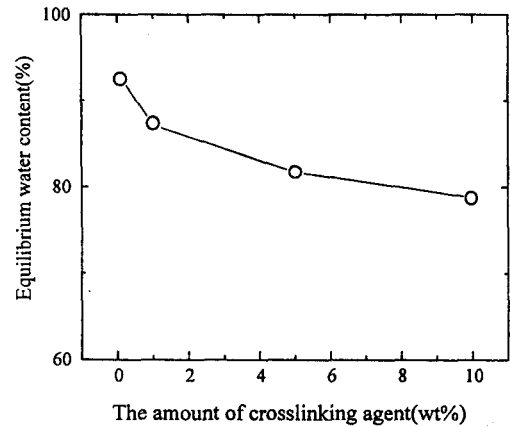


Figure 3. The changes of equilibrium water content of PAAm gels.

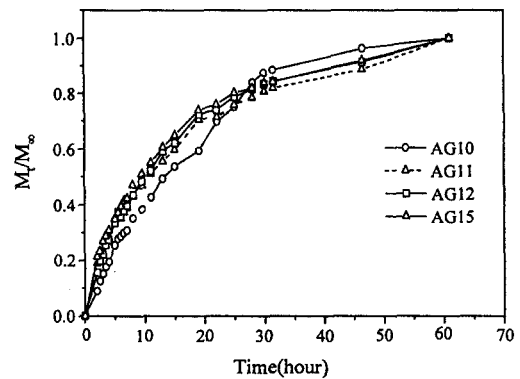


Figure 4. The water uptake within the IPN gels.

0.1 wt%인 것이 가장 적당함을 알 수 있었으며 이에 가교제의 농도를 0.1 wt%에 고정하고 PAAm-젤라틴 IPN겔을 합성하였다.

PAAm-젤라틴 IPN겔 내에 팽윤에 의한 무게 증가와 시간과의 관계를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에 의하면 모든 IPN하이드로겔 들은 60시간 정도에서 평형상태에 도달하였음을 알 수 있으며 M_t/M_∞ 가 0.8이 될 때까지 AG10이 다른 IPN시료들의 팽윤되는 시간보다 느린 것을 보여주었다.

IPN겔 내의 젤라틴의 조성에 따른 흡수율의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 모든 IPN하이드로겔 들은 80%가 넘는 높은 평형흡수율을 보여주었으며 IPN 내의 젤라틴의 함량이 증가할수록 흡수율이 감소하는

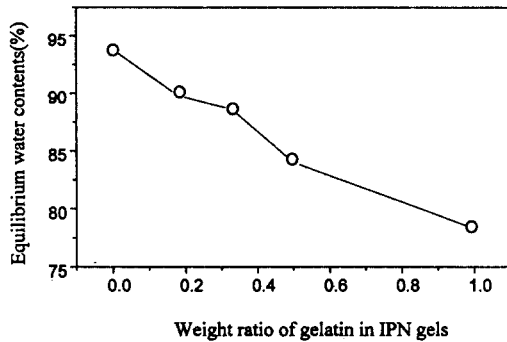


Figure 5. The changes of equilibrium water content of PAAm-gelatin IPN gels dependent on the weight ratio of gelatin.

결과를 보여주었다. 이는 친수성이 강한 PAAm 사슬들의 양이 감소하고 젤라틴의 영역이 증가하기 때문이며 젤라틴 구조 내의 $-NH_2$ 와 $-COOH$ 작용기들과 PAAm 구조 내의 $-NH_2$ 작용기들이 서로 물리적으로 수소결합을 형성하여 보다 가교밀도를 증가시키기 때문이다. 이 IPN 내의 작용기들은 팽윤시에 물과 강한 상호 인력을 갖게 되어 수용액상에서 초기에 팽윤속도가 급격히 증가하는 효과를 가져오지만 보다 전체적인 가교밀도가 낮은 AG10에 비해 평형상태에 도달하였을 때 함수율은 감소하게 된다.

젤의 기계적인 강도 측정. 고분자 젤이 생체재료로 사용되기 위해서는 적절한 기계적인 강도가 필요하다. 이 기계적인 강도는 건조된 IPN하이드로젤을 Fig. 4에서 구한 각 샘플들의 동적 팽윤거동에 따라 각 IPN들이 70%의 함수율을 가질 수 있도록 서로 다른 시간동안 팽윤시키고 기계적인 강도를 Toyo Baldwin UTM400으로 측정하였으며 그 결과를 Fig. 6에 표시하였다. Table 3은 PAAm젤의 기계적 강도를 나타낸다. 가교도가 높으면 인장강도는 증가하고 신율은 감소하였다. Fig. 6에서는 IPN내의 젤라틴의 함량이 증가할수록 IPN젤의 신율은 감소하는 결과를 보여주었으며 반대로 인장강도는 증가하였다. 하지만 AG01은 AG11, AG21에 비해서 인장강도가 감소하였는데 이는 AG01이 젤라틴만으로 이루어진 단일성분 고분자이기 때문에 내부의 결합력이 이들 IPN네트워크 구조에 비해 감소하기 때문이다. 여러 아미노산 잔기들을 결사슬로 가지고 있는 젤라

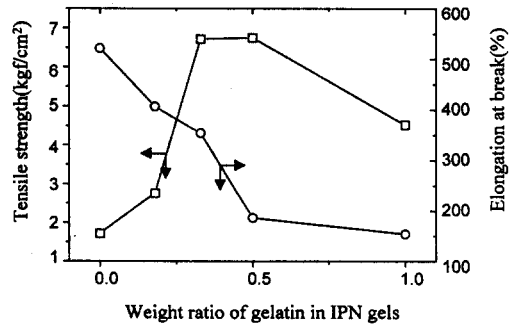


Figure 6. The mechanical strength of PAAm-gelatin IPN gels.

Table 3. The Tensile Strength and Elongation at Break of PAAm-Hydrogels

sample	tensile strength (kgf/cm ²)	elongation at break (%)
AM-1	N/D ^a	N/D
AM-2	1.71	521.3
AM-3	5.23	210.4
AM-4	8.7	143.6
AM-5	N/D	N/D

^a N/D : Not determined.

틴이 IPN 내에서 견고한 네트워크를 형성하게 되어 IPN의 물리적인 성질이 증가하는 효과를 보여주었다. 신율이 높은 가교고분자인 PAAm과 기계적인 성질이 우수한 젤라틴으로 이루어진 IPN을 제조할 경우 상호 독립적으로 가교되어 IPN 전체의 기계적인 특성을 변화시켜 주었음을 알 수 있다.

젤의 열 보존력 실험. 생체 적합성이 높고 팽윤시에 안정성을 가지며 우수한 기계적인 강도를 가지는 PAAm-젤라틴 IPN하이드로젤은 생체재료로 사용이 가능하다. 여기서는 스포츠나 등산시에 발생하기 쉬운 손상 중에서 발목관절이 빠거나 부러지는 일을 보호해줄 수 있는 보조대의 내부에 부착하여 피부와 접촉하는 부위에 완충작용과 유연성을 줄 수 있으며 상처부위의 정형적 치료를 촉진시킬 수 있는 팩으로 사용가능성을 조사하기 위하여 젤의 열 보존력을 조사해 보았으며, 상업적으로 사용되어지는 제품과도 비교해 보았다.

Fig. 7에 의하면 80 °C의 물에서 10분동안 침지시킨 IPN은 AAm의 함량이 많고 함수율이 가장 높은

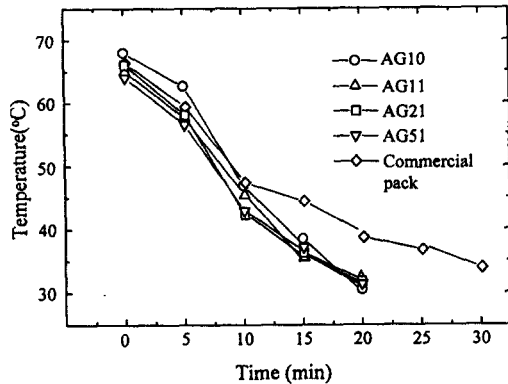


Figure 7. The temperature decrease of packed PAAm-gelatin IPN gels with over 80% of equilibrium water content.

AG10이 가장 높은 온도를 나타내었지만 열 보존력은 다른 IPN 시료들과 거의 비슷한 결과를 보였다. 하이드로겔에서 방출되는 열은 하이드로겔 내에 팽윤된 물의 온도변화에 기인하며 초기에 온도변화의 차이가 조금씩 존재하기는 하였지만 IPN하이드로겔들은 온도가 30 °C까지 떨어지는 시간에는 큰 차이를 보이지 않았다. 상업적으로 사용되고 있는 팩의 경우 실험에 사용된 IPN하이드로겔보다 10분 이상 온도가 지속되는 효과를 보여주었지만 이들 팩은 기계적인 강도가 전혀 없는 물질로 이루어져 있으므로 온도 보존력을 보완하기 위한 연구가 좀더 진행되어지면 PAAm-젤라틴 IPN들이 족관절 보조대용 물질로서 유용할 것으로 여겨진다.

결 론

본 연구에서는 PAAm겔과 PAAm-젤라틴 IPN 겔을 제조하고 이의 구조분석과 팽윤거동, 기계적인 강도 그리고 이를 족관절 보조대 내에 부착되는 팩 등으로 응용 가능성을 조사해 보았다. AAm과 젤라틴은 각각 산화환원 개시반응과 UV조사에 의한 개시반응에 의하여 중합되고 가교되었으며 순차적인 IPN으로 합성이 되었음을 확인할 수 있었다. 특히 UV조사에 의한 가교반응은 미반응된 가교제를 제거할 필요가 없고 반응이 간단하므로 젤라틴을 가교하는 방법으로 주목되어진다. 친수성기를 포함하고 있는 IPN의 팽윤거동과 함수율을 조사해 본 결과 IPN

내에 AAm사슬이 증가할수록 함수율이 증가하는 결과를 보여주었으며 팽윤거동 측면으로 보았을 때는 M_i/M_∞ 가 0.8보다 적은 범위에서는 IPN들이 빠르게 팽윤되지만 AAm만으로 이루어진 시료들이 더 오랜 시간동안 팽윤되는 거동을 보였다. IPN들은 모두 높은 함수율을 보여주었으며 함수율이 70%를 유지하고 있을 때 기계적 성질 또한 우수하였다. 또한 본 실험에서 합성된 PAAm-젤라틴 IPN과 상품화된 점질용 팩과의 열 보존력을 비교해 본 결과 열 보존력은 상업화된 점질용 팩에 비해 떨어지지만 다른 기계적 성질들이 우수함을 확인할 수 있었다. 따라서 본 연구에서 제조된 PAAm-젤라틴 IPN는 족관절 보조대 내의 치료효과를 결합할 수 있는 팩뿐만 아니라 생체 적합성이 뛰어난 재료로서의 응용이 기대된다.

감사의 글: 본 연구는 보건복지부에서 주관한 '96년도 선도기술 의료공학 기술개발사업의 지원(HMP-96-G-2-35)에 의하여 이루어진 것임.

참 고 문 헌

1. N. A. Peppas and A. G. Mikos, "Hydrogels in Medicine and Pharmacy", ed. N. A. Peppas, vol. 1, p. 1, CRC Press, Florida, 1986.
2. H. S. Shin, S. Y. Kim, and Y. M. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 685 (1997).
3. H. S. Shin, S. Y. Kim, Y. M. Lee, K. H. Lee, S. J. Kim, and C. E. Rogers, *J. Appl. Polym. Sci.*, in press.
4. S. H. Yuk, S. H. Cho, and H. B. Lee, *Pharm. Res.*, **9**, 955 (1992).
5. T. Chandy and C. D. Sharma, *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 1159 (1992).
6. L. H. Sperling, "Interpenetrating Polymer Networks", ed. by D. Klempner, L. A. Utracki, and L. H. Sperling, vol. 239, p. 3, ACS, Washington, 1994.
7. S. C. Kim, "Polymer Engineering II", p. 460, Seoul, 1997.
8. J. P. Riggis and F. Rodriguez, *J. Polym. Sci. Part A-1*, **5**, 3151 (1967).
9. Z. Zicheng, L. Qian, L. Donghui, Z. Xin, L. Shuhua, and Z. Lihua, *Radiat. Phys. Chem.*, **31**, 307 (1987).
10. J. Rosiak, K. Burezak, and W. Pekala, *Radiat. Phys. Chem.*, **22**, 907 (1983).

11. J. Basela, I. Hernandez-Fuentes, I. F. Pterola, and M. A. Llorente, *Macromolecules*, **20**, 3060 (1987).
12. T. Delumleywoodyear, P. Rocca, J. Lindsay, Y. Dror, A. Freeman, and A. A. Heller, *Anal. Chem.*, **67**, 4071 (1995).
13. E. Karadag, D. Saraydin, S. Cetinkaya, and O. Guven, *Biomaterials*, **17**, 67 (1996).
14. J. Rosiak, K. Burezak, T. Czołezynska, and W. Pekala, *Radiat. Phys. Chem.*, **22**, 917 (1983).
15. N. Nakajima, S. H. Hyon, and Y. Ikada, *Proceedings of First Asian International Symposiums on Polymeric Biomaterials Sciences*, JAIST, p. 103, 1997.
16. H. Akin and N. Hasirci, *J. Appl. Polym. Sci.*, **58**, 95 (1995).
17. J. C. Sheehan and J. J. Hlavka, *J. Chem. Soc.*, **79**, 4528 (1957).
18. K. Tomihata and Y. Ikada, *Tissue Engineering*, **2**, 307 (1996).
19. P. L. Ritger and N. A. Peppas, *J. Controlled Rel.*, **5**, 23 (1987).
20. I. Honda, K. Arai, and H. Mitomo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, 1879 (1997).