

Amphiphilic Acrylate 수화겔의 제조와 pH 변화에 따른 팽윤거동

이용택[†] · 이성길 · 정두식^{*}

경희대학교 화학공학과, 재료과학기술연구소, *대구·경북지방중소기업청

(1997년 8월 2일 접수)

Preparation and Swelling Behavior of Acrylate Hydrogels with Amphiphilic Groups Depending on pH

Yong Taek Lee[†], Sung Kil Lee, and Doo Sig Jeong^{*}

Department of Chemical Engineering & Institute of Material Science and Technology,

Kyung Hee University, Yongin-si, Kyunggi-do 449-701, Korea

*Taegu · Kyungbuk Regional Small & Medium Business Office, Dalseo-gu, Daegu-si, Korea

[†]e-mail : yongtlee@nms.kyunghee.ac.kr

(Received August 2, 1997)

요약: 결사슬에 서로 다른 양의 친수성기(COO⁻)와 소수성기(CH₂)를 가지는 고분자들을 여러 가지 가교도를 가지도록 acrylate 수화겔을 합성하고, 이들 수화겔에 대하여 여러 가지 pH 범위에서 팽윤될 때 그 부피 변화를 관찰하여 가교제 농도변화의 영향과 pH 의존성에 대하여 조사하였다. 가교제 농도가 증가할수록 가교점간의 분자량이 감소하며 겔의 팽윤을 억제하는 고무 탄성력이 상대적으로 커져 흡수력이 떨어지게 되어 팽윤비가 감소함을 알 수 있었다. 또한 각 pH 영역에서 결사슬의 이온화도의 증·감의 변화와 친수성기와 소수성기간의 상호작용으로 인한 삼투압의 변화에 의해 다양한 팽윤비 변화를 알 수 있었다.

ABSTRACT: Hydrogels of crosslinked polyacrylates containing various amounts of hydrophilic(COO⁻) and hydrophobic(CH₂) groups were prepared. The degree of crosslinking was controlled by the amount of crosslinking agent used. The effect of crosslinking density and pH on the volume changes of hydrogels were investigated. As the concentration of crosslinking agent was increased, M_w between crosslink points decreased and absorption capability also decreased due to increasing elasticity which suppressed gel swelling. These caused the reduction of swelling ratio. Osmotic pressure was dependent on the interaction between hydrophilic and hydrophobic groups and the degree of ionization of side chains. Change of osmotic pressure caused the change of swelling ratio.

Keywords: acrylate hydrogel, amphiphilic, pH, swelling behavior, ionization degree.

서 론

겔이란 어떠한 용매에도 녹지않는 3차원적인 망목 구조를 가지는 가교 고분자 및 팽윤체로서 정의되고 있으며 가교구조를 가지기 위해서는 용매와의 상호작용에 의해서 팽윤성을 나타낸다.¹ 이러한 수화겔의 팽윤거동은 1950년대 P. J. Flory가² 망목구조를 갖는

가교고분자의 팽윤원리를 설명하여 겔에 관한 물리화학의 이론적 토대를 마련하면서 부터이다. 1970년대 이후 Tanaka 등은³⁻⁵ 망목구조를 가지는 고분자의 탄성과 용액에서 점성의 상관관계를 polyacrylamide 겔을 사용하여 부피변화에 의한 상전이 현상을 연구하였다. 그는 음이온 겔의 삼투압 해석에 Flory-Huggins 식을 사용하였으며 약한 전하를 띤 이온겔

의 팽윤을 Donnan 이론으로 설명하여 수화젤의 팽윤을 예측할 수 있었다.⁶ 최근에는 젤이 가진 기능을 이용하여 약물방출시스템 (drug delivery system), 센서, 분리재료, 인공근육 등 새로운 응용개발에 박차를 가하고 있다.^{7,8} 또한 laser 산란,⁹ NMR,¹⁰ DSC,¹¹ rheology 측정¹² 등의 분석법의 발달로 인하여 젤의 구조와 물성과의 관계를 해석하는 것이 가능하게 되었다. 한편, 젤은 온도,^{3,13,14} pH,⁴ 이온세기,¹⁵ 용매 조성,^{4,16} 전기장¹⁷ 등의 주변환경의 변화에 의해 팽윤, 수축을 일으킬 수 있으며 임계조건 하에서는 팽윤, 수축이 불연속적으로 일어나 커다란 변화를 일으키게 된다. Peppas 등은¹⁸ 이온전하 젤의 팽윤현상을 수학적 모델을 통하여 예측하였으며 현재 많은 연구자들이 고분자젤의 팽윤, 수축현상을 정량적으로 검토하기 시작하였다. 특히 수화젤은 이온적 특성을 가지고 있는데 결사슬에 양쪽성기를 가진 수화젤은 넓은 pH 범위에서 물을 잘 흡수하고 물에 있는 용질과 젤 구조사이의 이온적인 상호작용이 적어 공업적으로 매우 유용하게 이용되고 있다고 보고되고 있다.¹⁹⁻²³

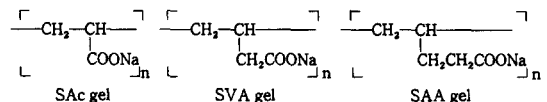
본 연구에서는 결사슬에 서로 다른 양의 친수성기 (COO⁻)와 소수성기 (CH₂)를 가지는 acrylate를 여러 가지 가교도를 가지도록 중합시켜 수화젤을 합성하고, 이들 수화젤의 여러 pH 범위에서 팽윤될 때 동반되는 부피변화를 관찰하여 가교제 농도변화의 영향과 pH 의존성에 대하여 연구하였다.

실험

실험재료. 본 연구에서 사용한 화합물은 별도의 언급이 없으면 정제 없이 구입한 상태로 사용하였다. 수화젤을 합성하기 위한 공통 단량체로는 acrylamide (Am, Sigma사), acrylic acid (Ac, 99%, Junsei사), vinylacetic acid (VA, 95%, Fluka사), allylacetic acid (AA, 99%, Jassen사)를 사용하였다. 무수 sodium carbonate (99.5%, Shinyo사)를 사용하여 단량체의 carboxylic acid를 sodium carboxylate로 변환시켰다. 가교제로는 *N,N'*-methylene-bis-acrylamide (Bis, Sigma사)를 사용하였으며, 개시제는 ammonium persulfate (APS, 95%, Junsei사)를 사용하였다. 원하는 pH를 가지는 용액은 HCl (35%, (株)松野園製藥所)와 NaOH

(96%, Junsei사)를 사용하여 제조하였다. 여러가지 pH 용액의 제조와 중합용매로는 초순수 제조장치 (Kolon Engineering사)로부터 얻어진 비저항값이 18 MΩ·cm이상인 것을 사용하였다.

실험방법. Sodium acrylate (SAC), sodium vinylacrylate (SVA), sodium allylacrylate (SAA) 등의 단량체를 합성하기 위해 Ac, VA, AA와 무수 sodium carbonate를 등몰로 상온, 질소 분위기에서 적절히 교반하면서 반응시킨 후 상온에서 24시간동안 진공건조 시켰다.²⁴ 공통단량체 Am과 각각의 단량체인 SAC, SVA, SAA를 여러가지 농도의 가교제 Bis (0.01~0.03 mol%)와 혼합하고 최종 부피가 20 mL가 되도록 증류수에 용해시켜 질소 치환에 의해 용존산소를 제거하였다. 그 후 일정량의 반응 개시제 APS를 가한 후 충분히 교반한 뒤, 실린더 형태의 micropipet (ID=1.8 mm)에 주입하여 50 °C의 water bath에서 중합, 젤화시켰다. 완전한 젤화가 되면 합성된 젤을 꺼내어 일정한 길이 (2 mm)로 절단하고 이들 시료를 1주일동안 과량의 증류수에서 반복 세척하여 불순물 및 미반응물을 완전히 제거하였다.



불순물 및 미반응물이 완전히 제거된 젤을 서로 다른 pH 용액 및 NaCl 용액에서 팽윤시켜 평형에서의 변화된 팽윤비를 측정하였는데, pH는 0.1 N HCl 용액 (pH 1.2)과 0.1 N NaOH 용액 (pH 12.8)을 사용하여 조절하였다. 제조된 각 pH 용액에 젤을 담고 25 °C에서 2주일이상 충분히 팽윤시켰다. 수주일 후 젤이 평형에 이르렀을 때 각 젤의 지름을 측정하여 다음과 같은 산출식에 의해 평형 팽윤부피 변화를 측정하였다.

$$\frac{V}{V_0} = \left(\frac{d}{d_0} \right)^3 \quad (1)$$

V_0, V : 팽윤 전 및 후의 젤의 부피
 d_0, d : 팽윤 전 및 후의 젤의 지름

또한 수화겔 중의 카르복실기의 해리 상태를 알아보기 위해서 겔의 알칼리 적정실험을 행하였다. 불순물 및 미반응물이 완전히 제거된 겔을 회전진공증발기 (Tokyo Rikakikai Co.)를 사용하여 흡수된 물을 상당량 제거한 다음 동결건조기 (Tokyo Rikakikai Co.)를 사용하여 건조시켰다. 건조후 겔을 유발에 으깨고 샘플병에 담아 진공데시케이터에 보관시키면서, 적정시 겔 10 mg을 증류수 20 mL에 분산시키고 이온 강도를 일정하게 하기 위해 NaCl 0.015 g을 첨가하였다. 공기 중의 이산화탄소에 의한 pH 변화를 방지하기 위해 질소분위 하에서 교반기로 교반시키면서 0.01 N NaOH 용액으로 적정하였다. 용액의 pH는 유리 전극식 수소이온 농도계 (Suntex사)에 의해 측정하였다.

결과 및 고찰

Acrylate 수화겔의 합성. 가교제 Bis의 농도변화에 따라 3종류의 수화겔을 합성하여 보았다. 그 결과 가교제 농도가 0.01 mol% 이하일 때는 겔이 합성되지 않거나, 망목구조를 형성하더라도 팽윤실험 후 겔의 물성저하로 인해 팽윤비를 측정할 수가 없었고, 0.03 mol% 이상일 때는 반대로 가교도가 높아 팽윤에 적합한 망목구조를 형성하지 못한 것으로 생각된다.

A. G. Andreopoulos는²⁵ polymethacrylate acid 겔의 합성에서 가교제의 효과를 연구하였는데 반응시간에 따른 점도 측정 결과 가교제 농도가 증가할수록 겔의 형성속도가 빨라짐을 알 수 있었다. 따라서 본 연구에 사용된 수화겔은 일정한 강도를 가지면서 팽윤비 변화의 측정이 가능한 0.01~0.03 mol% 범위의 가교제 농도를 사용하여 합성한 수화겔을 선택하였다.

가교제 농도별 pH 용액에서 수화겔의 팽윤비 변화. 가교제의 양을 변화시켜 합성한 acrylamide (Am)-sodium acrylate (SAc)-*N,N'*-methylenebis (acrylamide) (Bis) copolymer gel (SAc gel), Am-sodium vinylacetate (SVA)-Bis copolymer gel (SVA gel)과 Am-sodium allylacetate (SAA)-Bis copolymer gel (SAA gel)의 변화에 따른 팽윤비 변화를 Fig. 1에서 Fig. 3까지 나타내었다. 그 결과 여러가지 pH 범위에서 수화겔의 팽윤거동은 유사한 형태를 나타내고 있으며 각 수화겔에서 가교제의

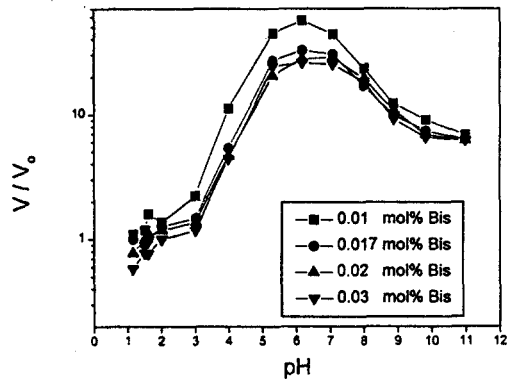


Figure 1. Swelling ratio in various pH solutions of the SAc gels containing different crosslinking agent concentrations. (■) 0.01 mol% Bis, (●) 0.017 mol% Bis, (▲) 0.02 mol% Bis, (▼) 0.03 mol% Bis.

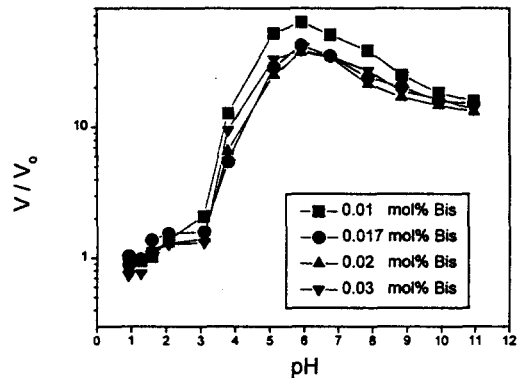


Figure 2. Swelling ratio in various pH solutions of the SVA gels containing different crosslinking agent concentrations. (■) 0.01 mol% Bis, (●) 0.017 mol% Bis, (▲) 0.02 mol% Bis, (▼) 0.03 mol% Bis.

함량이 증가함에 따라 수화겔의 팽윤비는 감소하는 경향을 나타내고 있다. 겔의 흡수력은 고분자 전해질과 물의 친화력 및 겔 내외에서의 가동이온의 농도차이에 의한 삼투압으로 이루어지며 망목구조에 의한 고무 탄성력이 흡수력을 억제한다. 따라서 가교제 농도가 높을수록 가교점간 분자량이 감소하며 겔의 팽윤을 억제하는 고무 탄성력이 상대적으로 커져 흡수력이 떨어지게 되어 나타난 결과라고 생각된다.⁵

pH가 2보다 낮은 영역에서의 팽윤비 변화는 거의 변화가 없는 것으로 나타나고 있는데 이는 Donnan

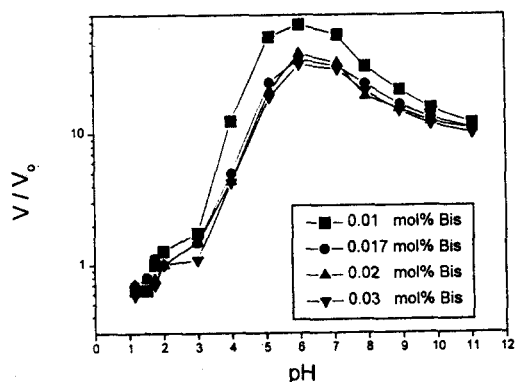


Figure 3. Swelling ratio in various pH solutions of the SAA gels containing different crosslinking agent concentrations. (■) 0.01 mol% Bis, (●) 0.017 mol% Bis, (▲) 0.02 mol% Bis, (▼) 0.03 mol% Bis.

평형이론에 근거하여 해석되어진다.⁶ 즉 겔 외부의 H^+ 와 Cl^- 의 증가가 겔 내부의 Na^+ 과의 친화력에 의해 경계면에 부착되어 겔 내부에 존재하는 고정전하를 차폐시키는 현상으로 인해 삼투압이 낮아짐으로써 나타난 결과라고 할 수 있다.⁸ pH 2~4의 영역에서는 가교제 농도의 변화에 따라 팽윤비의 변화가 서서히 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이것은 수소이온 밀도가 감소하고 특히 겔사슬의 카르복실기의 (Ac, VA, AA의 pK_a 값은 4.25, 4.86, 4.87)²⁶ 이온화도가 증가함으로써 나타난 결과로 사료된다.²⁷ pH 4~7의 영역에서는 급격히 증가하는 형태의 팽윤비 변화를 나타내고 있는데 이는 겔사슬의 카르복실기의 완전한 해리가 일어났기 때문에 나타난 결과로²⁸ 생각된다. 또한 Cl^- 농도의 감소로 인해 고정전하의 차폐 현상이 감소하고 이로 인해 겔내부의 Na^+ 의 정전기적 인력이 증가하여 외부의 물분자를 겔안으로 더욱 많이 끌어들이 수 있다고 판단된다.⁶ pH 7~11의 영역에서는 수축하고 있는 경향을 나타내고 있는데 이는 겔 외부의 Na^+ 의 증가로 겔 내부의 Na^+ 과의 반발력이 커져 겔 내부의 Na^+ 의 정전기적 인력이 감소하기 때문이라고 판단된다.

Fig. 2에서 보면 SVA 겔이 가교제 농도변화에 따른 팽윤비 변화가 다른 수화겔과 비교하여 가장 큰 변화를 나타내고 있다. 이는 SVA가 가지고 있는 겔사슬의 친수성기와 소수성기의 상호작용에 의한 결과라고 할 수 있으며 SAc 겔이 친수성기를 1개만 가

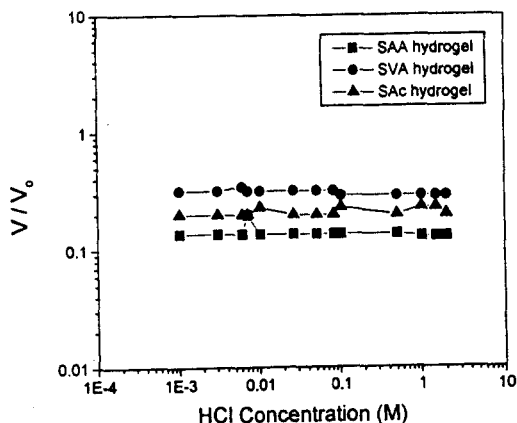


Figure 4. Swelling ratio in aqueous solution with various HCl concentrations of the gels containing crosslinking agent of 0.017 mol% concentration. (▲) SAc hydrogel, (●) SVA hydrogel, (■) SAA hydrogel.

지고 있는 반면에 SVA 겔은 친수성기와 소수성기를 각각 1개씩 가지고 있기 때문에 이들 간의 상호반발 작용으로 인해 겔 내부의 사슬간의 움직임이 증가하여 겔내부의 자유부피가 커짐에 따라 삼투압의 증가로 나타난 결과라 할 수 있다.^{13,29,30}

HCl 용액의 농도 증가에 따른 수화겔의 팽윤비 변화. Figs. 1~3의 결과에서 센산 영역에서 낮은 팽윤 거동을 확인하기 위하여 가교제 농도가 0.017 mol%인 수화겔을 선택하여 HCl 농도변화에 따른 팽윤비 변화의 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 그 결과 HCl의 농도가 증가함에도 불구하고 수화겔의 팽윤비는 거의 변화하지 않음을 확인하였다. 이는 앞에서 서술한 바와같이 수소이온농도의 증가와 더불어 겔 내부의 이온과의 친화력에 의해서 고정전하의 차폐현상이 발생하고 겔 내부의 삼투압이 감소함에 따라 팽윤변화가 거의 나타나지 않았다고 판단된다.

NaOH 용액의 농도 증가에 따른 수화겔의 팽윤비 변화. pH가 증가함에 따른 수화겔의 팽윤거동을 확인하기 위해서 가교제 농도가 0.017 mol%인 수화겔을 가지고 NaOH 농도의 증가에 따른 팽윤비 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 그 결과 NaOH 농도가 증가함에 따라 팽윤비의 변화는 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이는 겔 내부의 Na^+ 과 겔 외부의 Na^+ 과의 상호작용에 의한 것으로 보인다. 즉, 겔 내부의 Na^+ 의 정전기적 인력으로 인해 물분자를 끌어 들일 수가

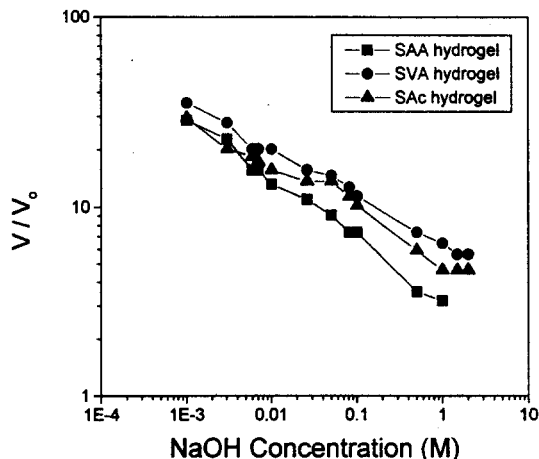


Figure 5. Swelling ratio in aqueous solution with various NaOH concentrations of the gels containing cross-linking agent of 0.017 mol% concentration. (▲) SAc hydrogel, (●) SVA hydrogel, (■) SAA hydrogel.

있었지만 겔 외부의 Na^+ 의 농도증가로 겔 내부와 외부의 Na^+ 간의 반발력이 커짐에 따라 겔 내부의 Na^+ 의 정전기적 인력이 감소하기 때문이라고 판단 된다.⁶

NaCl 용액의 농도 증가에 따른 수화겔의 팽윤비 변화. 수화겔의 팽윤거동에 영향을 미치는 요인으로 염이온에 대한 변화를 확인하기 위해 가교제 농도별 NaCl 용액의 농도증가에 따른 수화겔의 팽윤비 변화를 Figs. 6~8에 나타내었다. 그 결과 수화겔의 팽윤비는 NaCl 용액의 농도가 증가함에 따라 팽윤비 변화는 감소하는 경향을 나타내고 있다. 보통 비활성염을 가하면 이온 화합물의 용해도가 증가한다. 즉 대이온들은 서로 다른 이온에 둘러싸여 이온 분위기라는 염을 형성하면서 이 영역에 확산되어 들어오고 용액내의 이온들 사이의 인력을 감소시킨다. 따라서 이온들이 겔 외부의 수소이온을 겔 내부로의 전달을 촉진하는 역할을 하여 내부의 수소이온 밀도를 증가시킬 뿐만 아니라 수소이온의 증가로 인하여 이온화되고 있는 결사슬의 카르복실기를 중성화시킴으로써 팽윤을 감소시키는 경향을 나타낸 것으로 사료된다.³¹ 또한 NaCl 염용액의 농도증가에 따른 팽윤비 변화에서도 SVA 겔이 가장 큰 팽윤비 변화를 보이고 있다.

전체 이온세기의 증가에 따른 수화겔의 팽윤비 변화. 수화겔의 전체 이온들간의 상호작용에 대한 팽윤거동 변화를 알아보기 위해서 가교제 농도별 수화겔

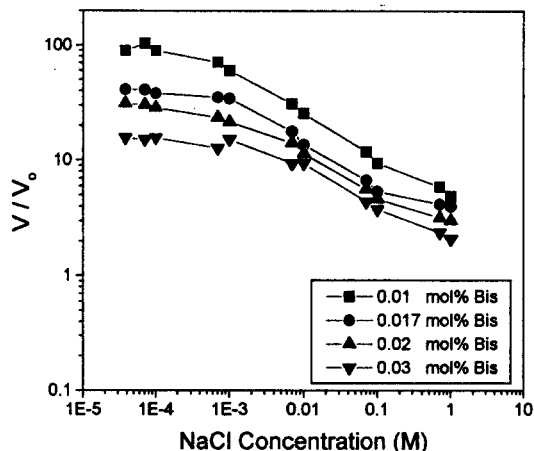


Figure 6. Swelling ratio in the aqueous solution with various NaCl concentrations of the SAc hydrogels containing different crosslinking agent concentrations. (■) 0.01 mol% Bis, (●) 0.017 mol% Bis, (▲) 0.02 mol% Bis, (▼) 0.03 mol% Bis.

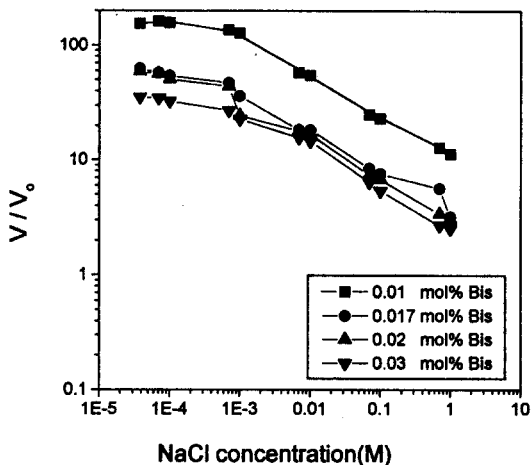


Figure 7. Swelling ratio in the aqueous solution with various NaCl concentrations of the SVA hydrogels containing different crosslinking agent concentrations. (■) 0.01 mol% Bis, (●) 0.017 mol% Bis, (▲) 0.02 mol% Bis, (▼) 0.03 mol% Bis.

을 0.01 M NaOH 용액을 NaCl로 전체 이온세기를 조절하여 증가시키면서 팽윤비 변화를 Figs. 9~11에 나타내었다. 수화겔의 팽윤비 변화는 전체 이온세기가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보이면서 1 M

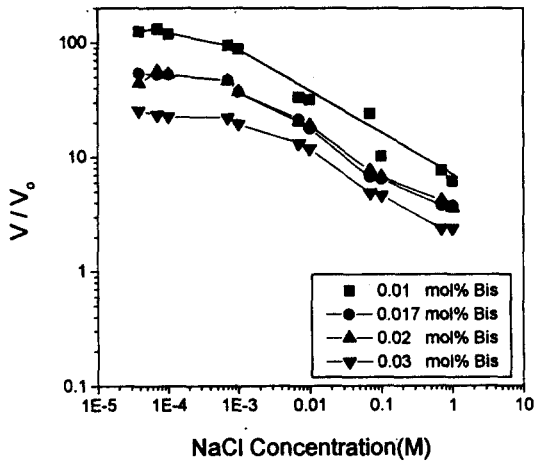


Figure 8. Swelling ratio in the aqueous solution with various NaCl concentrations of the SAA hydrogels containing different crosslinking agent concentrations. (■) 0.01 mol% Bis, (●) 0.017 mol% Bis, (▲) 0.02 mol% Bis, (▼) 0.03 mol% Bis.

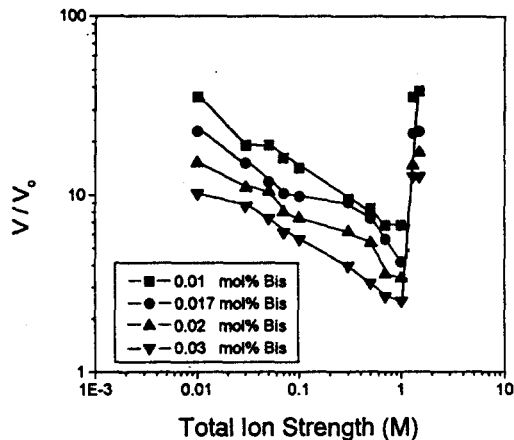


Figure 9. Effect of total ionic strength on the equilibrium swelling of SAc gels containing different crosslinking agent concentrations measured in a 0.01 M NaOH solution at pH 11.5 and 25 °C (Ionic strength was adjusted to the desired value by the addition of a calculated amount of NaCl). (■) 0.01 mol% Bis, (●) 0.017 mol% Bis, (▲) 0.02 mol% Bis, (▼) 0.03 mol% Bis.

로 접근하다가 1.1~1.2 M 사이에서 급격한 팽윤비 변화를 나타내고 있다. 낮은 농도에서 팽윤비의 감소 현상은 NaCl 농도가 증가함에 따라 Figs. 6~8의

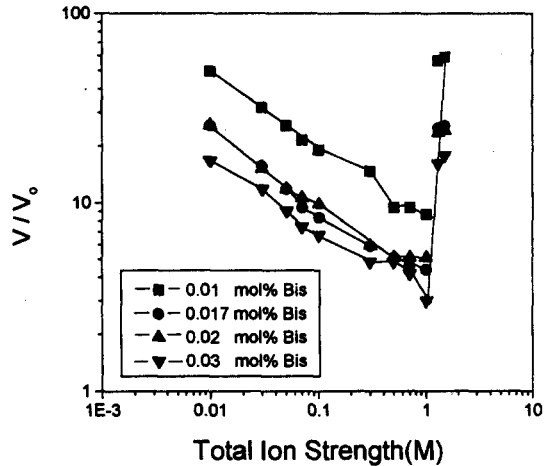


Figure 10. Effect of total ionic strength on the equilibrium swelling of SVA gels containing different crosslinking agent concentrations measured in a 0.01 M NaOH solution at pH 11.5 and 25 °C (Ionic strength was adjusted to the desired value by the addition of a calculated amount of NaCl). (■) 0.01 mol% Bis, (●) 0.017 mol% Bis, (▲) 0.02 mol% Bis, (▼) 0.03 mol% Bis.

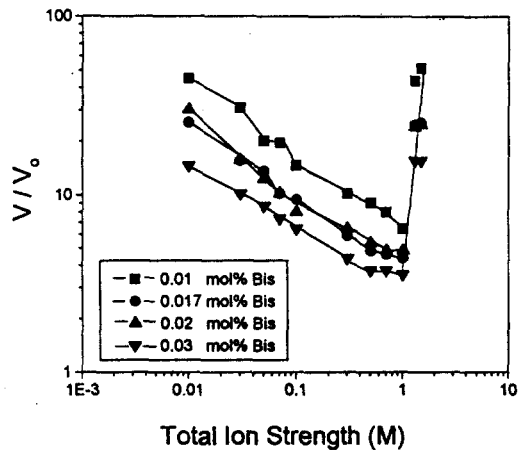


Figure 11. Effect of total ionic strength on the equilibrium swelling of SAA gels containing different crosslinking agent concentrations measured in a 0.01 M NaOH solution at pH 11.5 and 25 °C (Ionic strength was adjusted to the desired value by the addition of a calculated amount of NaCl). (■) 0.01 mol% Bis, (●) 0.017 mol% Bis, (▲) 0.02 mol% Bis, (▼) 0.03 mol% Bis.

결과와 같은 현상으로써 설명할 수 있고, 급격한 팽윤비 변화는 지금까지 보고되어진 수화젤의 이온세기

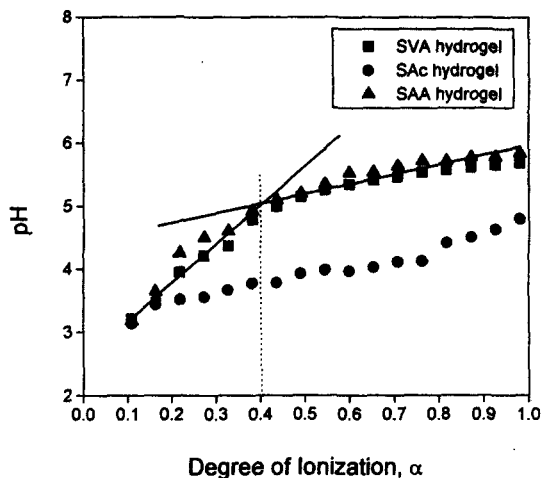


Figure 12. Henderson-Hasselbalch plots of the SAc, SVA, SAA gels of 0.017 mol% degrees of crosslinking agent concentration. (●) SAc hydrogel, (■) SVA hydrogel, (▲) SAA hydrogel.

에 따른 팽윤비의 변화¹⁵ 등에서 나타난 것과 같은 상전이 현상으로 볼 수 있다.

수화겔의 이온화에 관한 변화. 말단기인 카르복실기의 이온화 영향을 확인하기 위하여 알칼리 적정실험을 하였다. 또한 혼합용액에서 산염기의 평형을 확인하는 방법으로 적정결과를 Henderson-Hasselbalch 식에³² 대입하여 pH를 이온화도 α 에 대하여 plot한 결과를 Fig. 12에 나타내었다. 일반적으로 n 은 고분자 근접전하간의 상호작용의 강도를 나타내는 파라미터이며 n 이 크면 수화겔의 인접전하간의 상호작용이 크게된다. pH와 α 의 관계는 Fig. 12에 나타난 것처럼 이온화도 $\alpha=0.4$ 부근에 굴곡점을 갖는 두 직선으로 나타난다. $\alpha>0.4$ 인 직선의 n 은 $\alpha<0.4$ 인 경우의 n 보다 크며 이온화가 진행되면 인접 전하간의 상호작용이 크게되어 겔보기 pK_a 값은 크게 됨을 알 수 있다.

$$pH = pK_a - n \log \left(\frac{1-\alpha}{\alpha} \right) \quad (2)$$

결 론

본 연구에서는 겔사슬에 서로 다른 양의 친수성기

(COO^-)와 소수성기(CH_2)를 가지는 고분자들을 여러 가지 가교도를 가지도록 acrylate 수화겔을 합성하고, 이들 수화겔에 대하여 각각의 pH 범위에서 팽윤될 때 그 부피변화를 관찰하여 가교제 농도변화의 영향과 pH 의존성에 대하여 연구하였다.

가교제 농도가 증가할수록 가교점간의 분자량이 감소하며 겔의 팽윤을 억제하는 고무 탄성력이 상대적으로 커져 흡수력이 떨어지게 되어 팽윤비가 감소함을 알 수 있었다. 또한 pH가 2보다 낮은 영역에서는 거의 팽윤비의 변화가 일어나지 않다가 결사슬인 카르복실기의 이온화도의 증가에 따라 팽윤비 증가가 서서히 일어나 pH 4~7의 영역에서 완전한 카르복실기의 해리에 의해 최대 팽윤비를 나타내었다. 또한 pH 7~11의 영역에서 부터는 겔 내부와 외부의 Na^+ 과의 상호작용에 의해 팽윤비가 감소하는 경향을 나타내고 있음을 알 수 있었다. 이는 겔 외부의 Cl^- 농도가 감소함에 따라 차폐현상이 감소하여 팽윤비가 증가하고 겔 외부의 Na^+ 농도가 증가함에 따라 정전기적 반발력의 증가로 팽윤비가 감소하는 현상을 Donnan 평형이론으로 설명하였다. 또한 수화겔의 결사슬에 친수성기와 소수성기가 존재할 때 1대1의 대응관계에 있는 겔이 가장 큰 팽윤비를 나타내었다.

참 고 문 헌

1. J. D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymer," 3rd Edn., John Wiley, New York, 1980.
2. P. J. Flory, "Principle of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, NY, 1953.
3. T. Tanaka, *Sci. Am.*, **249**(1), 124 (1981).
4. T. Tanaka, D. Fillmore, S.-T. Sun, I. Nishio, G. Swislow and A. Shah, *Phys. Rev. Lett.*, **45**, 1636 (1980).
5. Y. Hirokawa, T. Tanaka, and E. Sato, *Macromolecules*, **18**, 2782 (1985).
6. J. Rička and T. Tanaka, *Macromolecules*, **17**, 2916 (1984).
7. T. Okano, T. H. Bae, H. Jacobs, and S. W. Kim, *J. Controlled Release*, **11**, 255 (1990).
8. M. Akashi, S. Saihata, E. Yashima, S. Sugita, and K. Marumo, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Chem.*, **31**, 1153 (1993).
9. S. Sakurai, H. Hayashi, and F. Namada, *Polymer*, **34** (22), 4625 (1993).

10. S. Kudo, N. Kosaka, M. Konno, and S. Saito, *Polymer*, **33**(23), 5040 (1992).
11. A. R. Khare and N. A. Peppas, *Polymer*, **34**(22), 4736 (1993).
12. T. Takigawa, K. Urayama, Y. Morino, and T. Masuda, *Polymer J.*, **25**(19), 929 (1993).
13. S. Beltran, J. P. Baker, H. H. Hooper, H. W. Blanch, and J. M. Prausnitz, *Macromolecules*, **24**, 549 (1991).
14. Y. H. Bae, T. Okano, and S. W. Kim, *J. Polym. Sci., (B): Polym. Phys.*, **28**, 923 (1990).
15. I. Ohmine and T. Tanaka, *J. Chem. Phys.*, **77**, 5725 (1982).
16. T. Amiya, Y. Hirokawa, Y. Hirose, Y. Li, and T. Tanaka, *J. Chem. Phys.*, **86**, 2375 (1987).
17. T. Tanaka, I. Nishihio, S.-T. Sun, and S. Ueno, *Science*, **218**, 467 (1982).
18. L. B. Peppas and N. A. Peppas, *Chem. Eng. Sci.*, **46**, 715 (1991).
19. Y. Chujo, K. Sada, K. Matsumoto, and T. Saegusa, *Macromolecules*, **23**, 1234 (1990).
20. J. L. Nieto, J. Baselga, I. Hernandez-Fuentes, M. A. Uorente, and I. F. Dierola, *Eur. Polym. J.*, **23**, 551 (1987).
21. A. Chapiro and C. Legris, *Eur. Polym. J.*, **25**, 305 (1989).
22. T.-O. Hsu and C. Cohen, *Polymer*, **25**, 1419 (1984).
23. Y. Gaunou, G. Hild, and P. Rempp, *Macromolecules*, **17**, 945 (1984).
24. S. Katayama, *J. Phys. Chem.*, **96**, 5209 (1992).
25. A. G. Andreopoulos, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 2121 (1989).
26. A. G. Miller and J. W. Macklin, *Anal. Chem.*, **55**, 684 (1983).
27. F. Schosseler, F. Flmain, and S. J. Candau, *Macromolecules*, **24**, 225 (1991).
28. Z. Tong and X. Liu, *Macromolecules*, **27**, 844 (1994).
29. J. H. Kou and G. L. Amidon, *Proc. ACS. Div. Polym. Master.*, **53**, 158 (1990).
30. S. H. Gehrke and E. L. Cussler, *Chem. Eng. Sci.*, **44**, 559 (1989).
31. J. Grignoon and A. M. Scallan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 2829 (1980).
32. A. Katchalsky and P. Spitnik, *J. Polym. Sci.*, **2**(4), 432 (1947).