

## 주사전자현미경을 이용한 PVA Gel의 상전이에 관한 연구

홍성구, 손정인\*, 이인중, 김수진<sup>1</sup>  
한림대학교 자연과학대학 화학과, <sup>1</sup>생물학과

### A Scanning Electron Microscopic Study on the Phase Demixing of PVA Gel

Sung-Goo Hong, Jeong-In Sohn\*, Ihn Chong Lee and Soo Jin Kim<sup>1</sup>

Department of Chemistry, College of Natural Sciences, Hallym University

<sup>1</sup>Department of Biology, College of Natural Sciences, Hallym University

(Received March 1, 2001)

#### ABSTRACT

DMF is not a good solvent for PVA. There is no solvent-PVA interaction such as H-bonding. DMF/PVA makes a UCST system. DMF/PVA makes a gel through crystallization-induced gelation. X-ray, thermal analysis, and other experimental proofs are presented. The gelation rate was faster at low temperature. Small addition of PEG increased the rate of gelation, but urea decreased the rate. SEM showed the phase demixing process very clearly. In the early stage of gelation, only phase demixing was occurring at a low rate. Hence, no holes appear in the early stage photographs. As demixing proceeded further, the holes began to appear and the sizes became bigger. DMF phase remains many holes after vaporization and PVA phase constitute the matrix phase.

**Key words** : Gel, Phase demixing, PVA

#### 서 론

PVA는 반응성이 있는 -OH group에 의해서 epoxide나 aldehyde 등에 의해 쉽게 화학적으로 가교반응을 시킬 수 있다. PVA의 가교반응은 수용성인 PVA가 화학적 가교반응에 의해 불용성으로 됨으로써 PVA가 섬유로서의 가능성이 대두되던 1950년대 집중적으로 연구되었다.

한편 PVA는 결정성 고분자로서 화학적 방법이 아니라도 tacticity와 무관하게 물리적 겔을 형성한다. 물리적 겔의 특징은 분자-분자간의 이차적인 힘에 의해 고분자 chain이 결합하는 것으로 그 결합력이 약하여 thermoreversible하다. Guenet은 고분자의 물리적 겔화를 크게 용매가 겔화에 관여하는 경우와 용매와는 무관히 고분자의 결정화에 의한 두 가지 기구로 진행된다고 정리하였다(Guenet, 1992). PVA의 경우에는 결정화에 의한 겔화가 여러 용매에서

\* Correspondence should be addressed to Dr. Jeong-In Sohn, Department of Chemistry, College of Natural Sciences, Hallym University, Kangwon-Do, 200-702 Korea.

보고되었다. 예를 들면 단일 용매로서는 ethylene glycol (Stoks et al., 1991), DMSO (Trieu et al., 1995)에서 보고되었고, 혼합용매로서는 water/DMSO (Matsuo et al., 1997), water/ethylene glycol (Stoks et al., 1991) 등에서 보고되었다.

결정화에 의한 겔화는 용매가 고분자와 열역학적으로 좋지 않아야 하며, 그 기구는 액체-액체상 분리에서부터 시작된다고 제안한 된 바 있다 (Stoks et al., 1991). DMF는 PVA에 특히 좋은 용매는 아니지만 본 연구에서는 지금까지 알려지지 않았던 DMF 용매 하에서 PVA의 겔화를 DSC, x선 회절 등으로 분석하고자 하였다. 그리고 겔화에 이어서 진행되는 syneresis 현상에 대해서는 주사전자현미경을 이용하여 aging의 진행과정을 확인하고자 하였다.

## 재료 및 방법

### 1. 시약

실험에 사용된 시약은 87~89% 가수분해된 분자량 2만, 5만, 10만, 15만의 Poly (vinyl alcohol) (PVA, Aldrich Chem. Co.)과, 1만의 Poly (ethylene glycol) (PEG, Aldrich Chem. Co.), urea (Hayashi Chemical Co.)를 사용하였다. Dimethylformamide (DMF, Samchun Chem. Co.)는 수분을 제거하기 위해 과량의 KOH를 첨가한 후 증류하여 사용하였으며 Acetone과 ether 그리고 isoamyl acetate를 사용하였다.

### 2. Gel 제조

8 ml 유리 vial에 PVA 분말과 DMF를 원하는 농도로 조절하여 넣은 후, 150°C oven에서 1시간 정도 두어 PVA 분말을 완전히 녹여서 투명한 용액 상태로 만든다. 그 후 꺼내어 20°C에서 식히거나 -5°C의 냉동실에 넣어서 quenching sample을 만들었다. PVA/PEG/DMF gel은 분자량 1만 PEG를 DMF에 녹여 원하는 농도의 용액을 만든 후, 이 용액을 용매처럼 사용하여 PVA 용액을 만들었다. PVA/urea/DMF gel도 PVA/PEG/DMF gel과 같은 방법으로 PEG 대신 urea를 사용하여 제조하였다.

### 3. 겔화농도의 측정

겔화농도 (Cgel)의 측정에는 지름이 3.1 mm, 무게가 1.05 g인 쇠구슬을 사용하였다. 겔이 들어있는 vial에 쇠구슬을 넣어 30° 각도로 기울여 놓았을 때 30분 동안 쇠구슬의 위치가 1 mm보다 적게 이동하면, 그때의 농도를 겔화 농도로 간주하였다 (Kokufuta et al., 1995).

### 4. 열적 특성의 관찰

열적 전이에 의한 엔탈피의 변화량 ( $\Delta H$ )과 전이온도의 관찰을 위해 differential scanning calorimeter (DSC, CSC-4100 model)를 사용하였다. Sample 양은 0.1 g, 온도범위는 0~100°C까지로 하였다. scan rate는 upscan, downscan을 모두 2°C/min으로 하였다. 전이온도는 전이 peak의 극대 또는 극소점에 대응하는 온도를 읽었으며,  $\Delta H$ 는 peak를 적분함으로써 계산하였다.

### 5. X-ray Diffraction

시간에 따른 결정화도의 증가를 관찰하기 위해서 X-ray Diffractometer (XRD, Bruker)를 이용하였다. Copper를 과녁으로 사용하여 primary monochromater를 거친  $K\alpha$  x-ray를 사용하였으며, 40 KV, 30 mA로  $2\theta = 5^\circ \sim 60^\circ$  까지 6.4°/sec의 속도로 scan하여 회절강도 곡선을 얻었다. powder sample의 경우는 고압하에서 pellet을 제조하여 측정하였으며, gel sample의 경우는 petri-dish에 적당한 두께로 gel을 만든 후 잘라서 그대로 사용하였다.

### 6. 주사전자현미경 실험

시료를 완전히 건조시키고 또한 건조 시의 겔의 변형을 최소화하기 위해서 지름 6 cm의 petri-dish에 PVA 용액 15 ml를 수평이 되도록 부어 일정한 조건에서 겔을 만든 후 1×1.5 cm 크기로 잘라 낸다. 잘라낸 겔은 차례대로 acetone에 4시간, ether에 4시간, 다시 acetone에 4시간씩 처리하고, 계속해서 isoamyl acetate : acetone 1 : 1 혼합액에 2시간씩 2회, 순수 Isoamyl acetate에 2시간씩 2회 처리 후 마지막으로

isoamyl acetate에 하루 이상 보관하였다. 처리된 시료들은 액화 이산화탄소를 이용한 임계점 건조를 시행하여 원형이 그대로 유지된 것으로 생각되는 시료를 얻었다. 시료들의 표면 및 단면을 Ion Coater로 도금하여 주사전자현미경(SEM, Hitachi S2500)으로 gel의 표면을 관찰하였다.

## 실 험 결 과

### 1. DMF의 PVA에 대한 용매효과

가수분해 정도가 87~89%와 100%인 두 종류 PVA에 대해 DMF 용매효과를 조사하였다. 우선 충분히 높은 온도에서 PVA를 DMF에 녹인 다음 서서히 식히면서 용해도 변화를 관찰하였다. 87~89% 가수분해된 PVA는 120°C에서 DMF에 잘 녹았으며 20°C로 식혔을 때에도 맑은 용액상을 유지하였다. 100% 가수분해된 PVA는 120°C DMF에서는 잘 녹지 않았다. 온도를 더 높여 140°C에서는 DMF에 녹지만 120°C로 식히면 다시 침전하여 뿌옇게 되었다.

### 2. 겔화의 온도, 농도, 분자량 의존성

우선 겔화의 온도 효과를 보기 위해 두 가지 온도에서 실험하였다. 20°C에서 방치한 시료는 겔화에 걸리는 시간이 매우 느렸다. 분자량이 각각 2만, 5만, 10만, 15만인 PVA 용액은 그들의 C gel에서 겔이 완성되는데 까지 최소한 1주가 소요되었다. 그러나 같은 조건에서 -5°C에서 방치한 경우는 겔화 속도가 현저히 증가하여 수 시간 내에도 겔이 완성되었다. 20°C에서 겔은 DMF 용매 하에서 PVA가 겔이 되는데 소요되는 시간은 농도와 분자량에 따라서 상당한 영향을 받는 것을 알 수 있다(Table 1). 분자량 15만인 시료의 경우에는 C gel에 해당하는 2 wt% 농도에서 2주가 소요되던 것이 4 wt% 용액에서는 1시간만에 겔화가 완료되었다. 다른 분자량의 시료들도 C gel에서는 겔화에 일주일 이상 소요되나, 그보다 높은 온도에서는 불과 수시간만에 겔화되는 것을 볼 수 있었다.

또한 Table 1에서 같은 농도의 시료라도 분자량이

**Table 1.** Concentration and molecular weight dependence of gelation time at 20°C

Molecular weight	Sample 농도 (PVA/DMF, wt %)	Aging time (hr)	Peak max. (°C)	ΔH (J/g)
50,000	5%	1	no peak	no peak
		12	no peak	no peak
		72	53	0.5934
		336	60	1.0112
		720	64	1.0772
100,000	3%	1	no peak	no peak
		12	55	0.1485
		72	60	0.6237
		336	63	1.1354
		720	68	1.1426
150,000	3%	1	no peak	no peak
		12	54	0.1282
		72	57	0.6313
		336	64	1.3201
		720	70	1.3213

**Table 2.** Concentration and molecular weight dependence of gelation time at -5°C

Molecular weight	Sample 농도 (PVA/DMF, wt %)	Aging time (hr)	Peak max. (°C)	ΔH (J/g)
50,000	5%	1	58	0.2467
		12	56	0.3969
		72	61	0.2637
		336	58	1.0321
		720	56	1.0852
100,000	3%	1	61	0.4399
		12	57	0.3521
		72	62	0.5095
		336	61	1.1368
		720	61	1.1945
150,000	3%	1	61	0.0496, 0.1733
		12	62	0.2637
		72	62	0.6058
		336	63	1.2936
		720	64	1.3280

크면 언제나 겔화가 빠르게 진행됨을 알 수 있었다. 같은 4 wt% 농도에서 분자량이 10만인 시료는 겔화에 5시간이 소요되는데 분자량 15만 시료는 불과 1시간만에 겔화 된다.

Table 2에는 -5°C에서 겔을 만들 때 그 형성 시간을 나타낸 것으로 Table 1의 결과와 비교에서 온도를

-5°C로 낮춤으로서 모든 시료가 모든 조건 하에서 겔화가 매우 빨리 진행됨을 알 수 있었다.

### 3. Aging과 결정화

PVA/DMF 겔은 만들어진 후 시간이 갈수록 점점 더 단단해진다. 그리고 20°C에서 방치하는 것보다 -5°C에서 aging 시킬 때가 경화속도가 더 빠르다. PVA/DMF 용액이 겔을 형성 기구가 무엇인지, 형성된 겔을 방치할수록 경화되는 이유가 무엇인지 알기 위해 x-선 회절실험을 시행하였다. 그 결과 분자량 5만인 PVA를 선택하여 10 wt% 겔을 만든 후, 각각 1일 (a), 2주 (b), 1달 (c) 동안 20°C에서 aging 시킨 후 겔 상태 그대로 X-ray refractometer (XRD)를 찍은 chromatogram을 보였다 (Fig. 8). 구입한 powder 상태 그대로의 PVA는 결정성 물질임을 잘 나타내고 있다. 그리고 a, b, c는 겔 상태로 찍은 것이므로 농도가 작

아 d에 비해 회절강도가 낮다 (Fig. 8). 그러나 2θ는 20°로 일정하여 같은 결정구조의 물질임을 보여 주며, a→b→c의 순서대로 회절강도가 커지면서 peak가 모양이 sharp해 지는 것을 알 수 있다. 이것은 시간이 흐름에 따라서 결정화가 진행되고 있음을 나타내었다.

### 4. PVA 겔의 열적 성질

PVA/DMF 겔은 thermoreversible하다. 충분히 오랫동안 aging 시킨 PVA 겔의 전형적인 thermogram을 보였다 (Fig. 9). 모든 시료에서 처음 upscan시에는 흡열 peak가 나타나지만 두번째 upscan에서는 peak를 볼 수 없었다. 또한 downscan에서는 -35°C까지도 분명한 발열 peak는 나타나지 않았다. 이것은 PVA의 결정화 속도가 매우 느림을 보여 주는 것이다. PVA/DMF 겔 열적 성질의 분자량과 농도의존성을 보기

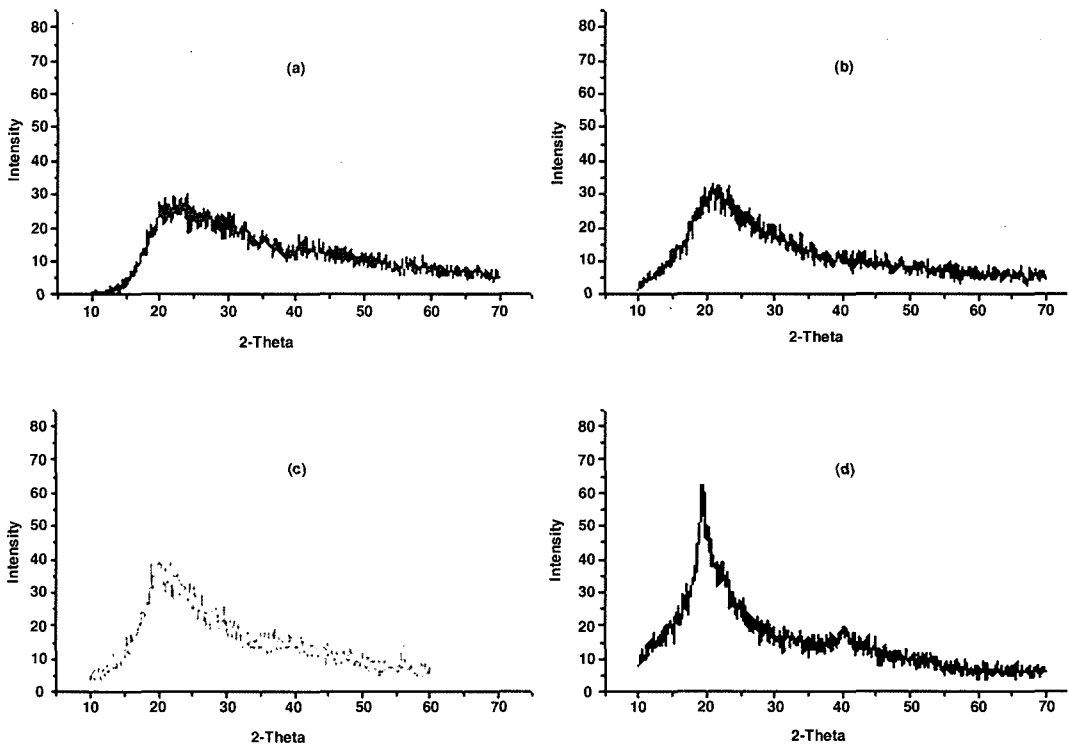


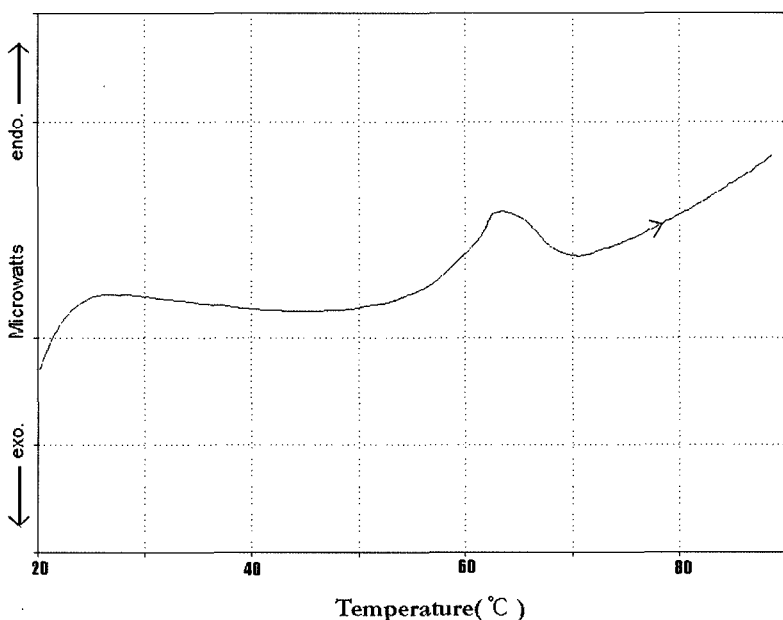
Fig. 8. X-ray chromatograms of PVA gels of different aging period. The aging period is 1 day (a), 14 days (b), and 30 days (c). (d) is the chromatogram of PVA powder.

위해서 분자량이 5만, 10만, 15만인 세가지의 PVA를 각각 5 wt%, 3 wt%, 3 wt%에서 겔을 만들어 aging 조건을 달리하여 microcalorimeter를 찍어 확인하였다 (Table 3). 그 결과 Table 3에서와 같이 전이온도인 흡열 peak의 peak maximum은 aging이 진행되면서 계속 증가하는 추세를 보였으며, 10만, 15만 PVA가 최초의 peak가 나타나는 12시간 후의 peak maximum은 각각 55°C, 54°C이며, 5만 PVA 역시 최초의 peak가 나타나는 3일 후의 peak maximum은 53°C로 관찰되었다. 각 시료마다 처음으로 peak가 나타나는 시점은 각 시료의 결정화가 시작되는 점으로서 결정화도에 큰 차이가 없으며, 그 때의 peak maximum은 53~55°C로 일정하게 나타나는 것으로 관찰되었다. 그러나 Aging이 계속되면서 결정화가 진행되면 전이온도는 계속 증가하여 각 시료별로 64~70°C에 이른다. Table 3의 14일 (336 hr) 후와 한달 (720 hr) 후의 분자량에 따른 ΔH값을 비교한 결과 5 wt% 농도의 5만짜리 시료가 3 wt% 농도의 10만이나 15만짜리 시료보다 ΔH 값이 작은 것으로 확인되었다. 이것은 5만짜리 시료가 용액내의 평균 코일농도가 큼에도 불구하고 분자량이 작기 때문에 결정화가 덜 진행된 것으로 분

자량에 따른 용해도 차이를 확실하게 나타내는 것으로 확인되었다. 겔화가 진행되는 환경의 나쁜 용매 하에서는 분자량이 클수록 용해도가 급격히 떨어져 결정화가 더 많이 되는 것으로 확인되었으며 같은 3

**Table 3.** Dependence of ΔH and transition temperature of gels on molecular weight, concentration, and aging times

Molecular weight	C (PVA/DMF, wt %)	Aging time (hr)	Peak max. (°C)		ΔH (J/g)	
			20°C	-5°C	20°C	-5°C
50,000	5%	1	no peak	58	no peak	0.25
		12	no peak	56	no peak	0.40
		72	53	61	0.5934	0.26
		336	60	58	1.01	1.01
		720	64	56	1.08	1.09
100,000	3%	1	no peak	61	no peak	0.44
		12	55	57	0.15	0.35
		72	60	62	0.62	0.51
		336	63	61	1.14	1.14
		720	68	61	1.14	1.19
150,000	3%	1	no peak	61	no peak	0.05, 0.17
		12	54	62	0.13	0.26
		72	57	62	0.63	0.61
		336	64	63	1.32	1.29
		720	70	64	1.32	1.33



**Fig. 9.** The typical thermogram of gel-sol transition of PVA gel (upscan).

wt% 농도의 10만짜리보다 15만짜리의  $\Delta H$  값이 크게 나타났다. Table 3의  $-5^{\circ}\text{C}$ 의 냉동실에서 aging 시켰을 때의 DSC 결과는 상온에서 aging시킨 시료와는 달리한 시간 aging시킨 sample의 경우에도 upscan에서 모두 흡열 peak를 나타내었다. 이것은 quenched sample의 경우가 훨씬 빠르게 결정화가 진행됨을 나타내는 것으로분자량이 클 수록  $\Delta H$ 가 크게 나타났다.

### 5. PVA/PEG/DMF 겔

PEG가 PVA 겔화에 어떤 영향을 주는지 알기 위해 PVA/DMF에 PEG를 첨가한 결과 분자량이 10만 이상 되는 PEO는 PVA와 incompatible하여 조금만 넣어도 뿌연 불투명 겔을 형성하였으나 분자량 1만 이하의 PEG는 PVA와 1:1 혼합 상태에서도 균일한 용액을 유지하였다. 5 wt%의 분자량 5만 PVA에 분자량 1만의 PEG를 0.01~1.00 wt%까지 섞어서 열적 성질을 조사한 결과 PEG를 가하지 않았을 때  $\Delta H$ 가 1.08 J/g 인데 비해 PEG를 소량 가했을 때 PEG 농도 0.1 wt%에서  $\Delta H$ 가 2.1 J/g까지 증가함을 볼 수 있었다 (Table 4). 전이온도는 PEG 농도와는 별 변화없이  $60\sim 62^{\circ}\text{C}$ 였으나 실험결과는 PEG 농도 5 wt%까지에서도  $\Delta H$ 가 1.0~1.2 J/g 범위의 값을 유지하였다.

분자량 5만 PVA와 분자량 1만 PEG를 이용하여 PVA는 5 wt%, PEG는 0.1 wt%가 되게끔 만든 PVA/PEG/DMF 혼합용액의 aging 효과를 조사하였다.  $20^{\circ}\text{C}$ 에서 aging 시킬 경우 PEG를 가하지 않으면 최초 DSC peak를 얻는데 3일이 걸렸는데, PEG를 가한 혼합 겔은 하루가 지나서 peak를 보였다. 또한 겔화가 완결되어  $\Delta H$  값이 변치 않는 기간도 14일에서 10일로 감소하였다.

### 6. PVA/urea/DMF 겔

Urea는 분자간의 수소결합을 방해하는 물질로 알려져 있다 (Mitchell, 1986). 본 실험에서 PVA를  $140^{\circ}\text{C}$  DMF에서 urethaneize시키면 같은 조건 하에서 겔화가 방해되는 것을 확인하였다. 역시 urea를 첨가했을 때에도 겔화에 걸리는 시간이 현저히 증가하였다. 분자량 5만 PVA 5% 용액에 urea를 첨가했을 때와 비교한 결과 충분히 aging된 PVA 시료는  $\Delta H$ 가 1.08

**Table 4.** Effect of PEG and urea on gelation. The concentration of PVA was 5 wt%. Mw of PVA was 50,000. Hydrolysis content of PVA was 87~89%

	C (wt %)	Peak max. ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta H$ (J/g)
PEG	0.01	60	1.13
	0.05	61	1.36
	0.10	67	2.10
	0.50	64	1.02
	1.00	62	1.19
Urea	0.01	56	0.88
	0.05	57	0.53
	0.10	56	0.71
	0.50	55	0.69
	1.00	58	0.67

J/g인데 반해 urea를 각각 0.01%, 0.05%, 0.10%, 0.50%, 1.00% 가했을 때  $\Delta H$ 는 0.88, 0.53, 0.71, 0.69, 0.67 J/g로서 결정화 정도가 현저히 감소하였다 (Table 4).

### 7. 주사전자현미경관찰 결과

Aging이 진행되면서 겔 표면의 미세구조의 변화를 관찰하기 위해 시료를 주사전자현미경으로 관찰하였다. 시료는 모두 분자량 5만을 10 wt% 농도에서 조건을 변화시키며 제작하였다.  $20^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 2주 aging시킨 시료는 겔의 표면이 주름이 깊은 망상구조로 관찰되었으며 (Fig. 1a), 고배율에서 평평한 바닥에 구겨져 있는 구조를 형성하고 있음을 확인할 수 있었다 (Fig. 1b, c). 이와 같은 겔의 표면의 깊은 주름은 aging시간이 길어질수록 점차 평평해져 있었으며, aging 효과는 저온에서 처리한 시료에서 더욱 두드러지게 나타났다.

$-5^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 aging시간을 1시간, 16시간, 2주로 늘린 시료는 저배율에서 주름의 변화를 관찰한 결과 (Fig. 2a, b, c) 처음 16시간까지는 다소 주름이 깊어졌을 뿐 큰 변화가 없으나 2주 후에는 주름이 많이 퍼져서 고 배율에서 볼 수 있던 구겨져 있는 모양으로 관찰되었다. 또한 세로줄 흡과 같이 큰 층상의 규칙성이 나타나기도 하였으나 시료 전체에 규칙적으로 나타나는 것은 아니었다 (Fig. 2c). Fig. 2c 시료의 고 배율 관찰에서 aging 시간에 따라 평면 위의 다공성의 구조가 확인되었다 (Fig. 3a, b, c). 16시간까지

aging한 시료는 특별한 표면구조를 볼 수 없으나 2주 후에는 표면차체에서 분화구모양의 많은 구멍들이 관찰되었다. 고 배율에서는 이 분화구의 직경이 대부분 0.2  $\mu\text{m}$  이하임을 확인할 수 있다(Fig. 3d). 같은 시료라도 20°C의 온도에서 aging시킨 것은 2주가 지나서야 비로소 다공성 구조가 확인되었으며, 이 다공성 구조의 모양도 다소 상이하였다.

20°C 온도에서 2주와 한 달 동안 aging시킨 시료에서(Fig. 4a, b, c, d) 시료의 단면은 특별한 구조가 없었으며 모두가 3차원적으로 얽혀 있는 모양이었다(Fig. 5) 1% PEG가 첨가된 PVA/PEG/DMF 겔은 다른 어떤 시료보다 더 분명하고 큰 분화구 모양의 형태를 이루고 있는 다공성 구조가 있음이 관찰되었다.

-5°C 온도에서 2주 aging시킨 시료에서(Fig. 6a, b, c) PVA/PEG/DMF 겔은 다공성 구조가 나타나는 상전이가 분명히 일어나고 있는 것으로 관찰되었다. 다공성 구조의 지름은 0.5  $\mu\text{m}$  이하로서 일반적으로 quenching한 시료보다 두 배 이상 크게 관찰되었다(Fig. 6c). 이런 PVA/PEG/DMF 겔 구조는 PEG가 phase demixing을 도와주기 때문으로서, 앞서 겔화속도와 열적성질에서도 언급한 빠르고도 결정성이 큰 겔을 만드는 직접적인 요인으로 작용하는 것으로 관찰되었다.

-5°C 온도에서 2주 aging시킨 PVA/urea/DMF 겔은(Fig. 7a, b) Fig. 5의 시료와 비교할 때, 아무 것도 첨가하지 않은 시료보다 다공성 구조가 덜 발달해 있는 것으로 관찰되었다. 이것은 urea가 상전이를 방해하기 때문이며, 앞서 겔화 속도와 열적 성질과도 연관지어진 것으로 관찰되었다.

## 고 찰

PVA에 남아 있는 아세테이트기(acetate group)의 양은 PVA의 DMF에서의 용해도에 상당한 영향을 주는 것을 알 수 있다. 즉, DMF는 아세테이트기 잔류량이 상대적으로 많은 87~89% 가수분해된 PVA에는 비교적 낮은 온도까지도 용매로 작용하지만, 100% 가수분해된 PVA에는 높은 온도에서만 용매로 작용한다.

그러나 PVA/DMF 용액은 가수분해 정도와 관계없이 온도를 낮출수록 용해도가 낮아짐을 알 수 있었다. 87~89% 가수분해된 PVA라 하더라도 충분히 진한 농도에서는 120°C에서 용액상을 유지하나 20°C로 식힐 경우 투명한 겔이 되었다. 이 겔화현상으로 보아 DMF가 PVA에 대해 좋은 용매는 아니며, 적절한 환경에서는 PVA끼리의 응집을 막지 못한다는 것을 입증한다. 이 겔화는 특정 농도 이상의 PVA 농도에서 가능하며 그 이하 농도에서는 전체적인 겔이 되지 못한다.

100% 가수분해된 PVA 용액 역시 DMF 속에서 140°C에서는 용액상이지만 상온으로 식히면 특정 농도 이상에서 겔을 형성하였다. 그러나 87~89% 가수분해된 PVA와는 달리 겔이 불투명하였다. 특별한 경우를 제외하면 앞으로의 논의는 87~89% 가수분해된 PVA에 국한한다.

PVA가 DMF에서 겔을 형성하는 조건은 농도, 온도, 분자량 등에 의존한다. 우선 겔화는 PVA 분자간 상호작용(intermolecular interaction)이 전제되어야 하므로 PVA 코일이 용액공간을 꽉 채우기 전에는 겔화가 불가능하다. 용액이 전체적인 겔이 되는 최소 농도를 Cgel이라 하였다. 겔화 속도는 농도가 진해질수록 빠르다. 그 이유는 Cgel 이상에서 고분자용액은 충분히 용액공간을 채우고도 주위 분자와 interpenetration되며 chain density가 증가하므로 분자간 결정화가 빠르게 일어난다. 이 상황을 도식적으로 나타내었다(Fig. 10).

겔 형성의 분자량 의존성은 역시 분자간의 상호작용이 주된 이유로 보여진다. 하나의 코일만을 볼 때 분자량이 큰 고분자는 평균 코일밀도가 저분자량 고분자보다 작다(Gennes, 1979). 따라서 같은 농도라면 용액의 평균 사슬밀도는 같지만, 분자량이 큰 고분자가 주위의 분자와 더 많은 interpenetration되어 있는 상태이므로 분자간 상호작용에서 저분자량의 시료보다 훨씬 유리하다. 또한 DMF는 PVA에 좋은 용매가 아니므로 분자량이 클수록 용매효과가 떨어지는 것도 한가지 요인이다. 이것은 뒤에서 기술할 겔의 열적성질과도 일치된다.

겔화에 있어 온도는 결정적인 역할을 한다. 온도가 낮아질수록 DMF의 용매효과가 떨어지며 phase de-

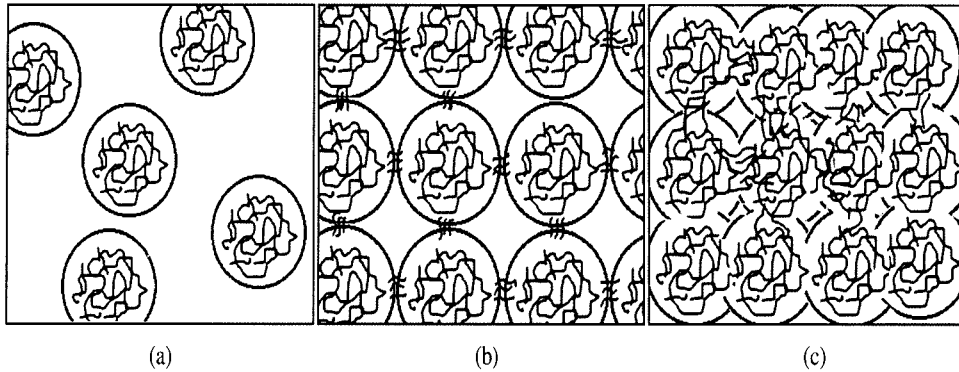


Fig. 10. Schematic representation of solutions. The concentration increases as  $a < b < c$ . Gelation starts at concentration b.

mixing이 빠르게 진행되며, 결정화도 역시 빨리 증가하기 때문이다.  $-5^{\circ}\text{C}$ 에서 겔화 시키면  $20^{\circ}\text{C}$  조건에 비해  $C_{gel}$ 도 다소 낮아지는 것을 발견할 수 있다.  $C_{gel}$ 이 낮아지는 정도는 분자량이 작을수록 크다.

x-ray 실험은 PVA/DMF 겔의 결정화 과정을 잘 보여 준다. PVA/DMF 겔은 thermoreversible하다. 이것은 겔화가 물리적 crosslinking에 의한 것임을 말한다. thermoreversible한 겔 가운데는 용매의 역할 때문에 겔화되는 system도 많이 보고되었으나 DMF는 특별히 PVA에 대해 수소결합등의 강한 상호작용을 하는 용매가 아니다. 오히려 전술한 것과 같이 DMF는 PVA에 좋은 용매가 아니며 온도가 낮아질수록 상분리나 phase demixing을 일으키는 용매이다. 따라서 겔화의 기구가 PVA chain간의 결정화에 기인한 것이라면 최초의 겔화도 PVA 분자끼리 맞는 부분에서 intermolecular crystallization에 의한 것으로 보아야 한다. PVA는 ethylene glycol 용매 하에서도 crystallization induced gelation을 하는 것으로 알려져 있다.

PVA/DMF 겔의 열적 성질 또한 결정화에 의한 crosslinking을 잘 보여 준다. Table 3에 의하면 어떤 분자량의 시료라도 겔이 형성된 12시간 후까지는 전혀 흡열 peak를 볼 수 없음을 알 수 있다. 12시간 경과 후에도 5만 짜리는 역시 peak를 볼 수 없었으나 10만과 15만 PVA에서는 작은 흡열 peak가 나타났다. 겔이 형성되었는데도 microcalorimeter로 peak를 확인할 수 없다는 것은 결정화가 대단히 미미한 상태에서 코일들이 서로 연결되었다는 것이다. 이론적

으로 한 개의 PVA 코일이 겔의 일원이 되기 위해서는 이웃하는 코일과 3~4개 정도의 접점을 가지면 되므로, 결정화의 매우 초기단계에서도 겔을 형성할 수 있다.

3일 후 부터는 모든 분자량에서 peak를 관찰할 수 있었으며, 시간이 경과함에 따라 peak가 점점 증가하였다. 이것은 결정화가 진행되고 있다는 증거이며, 이러한 증가 추이는 2주 정도까지 계속된다. Table 3을 보면 14일 후와 한 달 후의  $\Delta H$ 값에 거의 변화가 없음을 알 수 있다. 이것은 2주가 지나면 결정화가 완결된다는 것을 의미한다.

용액에서 겔이 되는 과정은 상분리 혹은 phase demixing과정이다. 전술한 열적 성질로 보아 PVA/DMF는 UCST (upper critical solution temperature)를 가지는 계이다. PVA/DMF 용액은 분자량에 따라 다소 차이가 있으나 계의 온도가 낮아지면서 용액상과 고분자상의 두 상으로 갈라지는 region에 들게 된다. 전자현미경 실험 결과는 이러한 겔의 형성과정을 추측할 수 있게 한다. 갓 만들어진 겔은 표면에 깊은 주름이 있으며 아직 상분리가 본격적으로 시작되기 전의 상태로 아주 미세한 DMF가 차지하는 공간인 구멍들이 사진에 포착되지 않은 상태이다. Aging 시간이 길어지면서 상분리가 시작되면 표면의 분화구가 나타나기 시작한다. 이 분화구는 원래 용매상이 차지하고 있던 공간이며 PVA chain들은 분화구 주변에 존재하게 된다. 상분리과정에서 PVA chain들은 서로 당겨져서 표면적이 줄어들고 동시에 결정화도가 증가되게



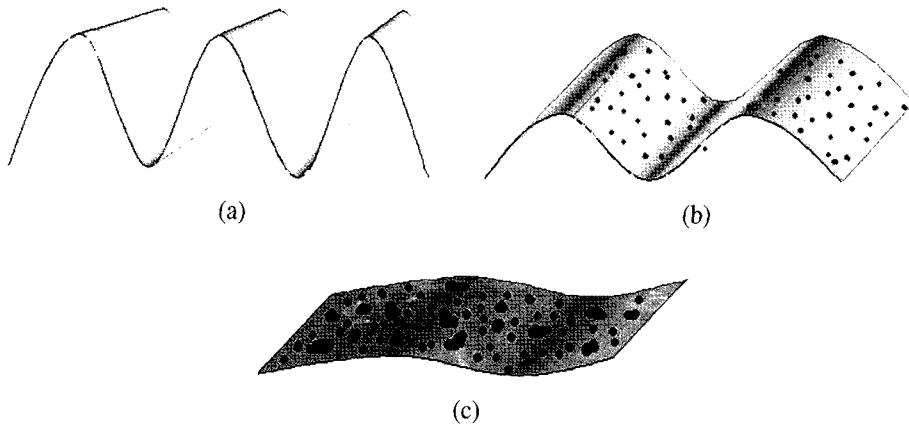


Fig. 11. Schematic representation of SEM images as aging proceeds.

된다. aging에 따른 앞서 언급한 x-ray 결과와 열적 성질은 이 모든 과정을 뒷받침한다. phase demixing이 진행될수록 겔의 결정화도는 증가하며, 그에 따른 흡열량도 크게 증가된다. 겔의 상분리 과정을 도식적으로 나타내었다 (Fig. 11).

PEG는 PVA의 겔화속도를 크게 해 주고, 결정화도를 높여 주는 것이 분명하다. PEG는 분자 내에 친수성과 소수성이 계속 반복되는 특이한 구조를 가지고 있다. 이런 PEG는 다른 고분자 chain주위를 hydrophobic하게 만들어 주기 때문에 단백질등의 crystallization에 사용된다 (Point JJ, 1997). 이와 유사하게 congo red와 같이 양끝은 hydrophilic하나 중간은 hydrophobic한 물질을 가하면 역시 crystallization에 의한 gelation을 하는 것으로 알려져 있다 (Dittmar, 1955). 이런 사실들로 미루어 PEG는 PVA 주위의 용매를 배제시켜 -OH group 간의 packing을 돕는 것으로 생각된다. PEG의 역할에 대해 비누와 유사점이 있는가 확인하기 위해 음이온세제 (SDS), 중성세제 (Triton X), 양이온세제 (DTAB)를 사용하여 보았으나 PEG 정도의 효과를 볼 수는 없었다.

PEG와는 달리 urea는 오히려 PVA의 결정화를 방해한다.

## 참고 문헌

Dittmar C, Priest WJ: Polyvinyl alcohol gelling systems. I.

Congo red and related dyes. J Polym Sci 18 : 275-298, 1955.

Genies PG: Scaling concepts in polymer physics. Cornell Univ. Press, Ithaca, pp. 36-38, 1979.

Guenet JM: Thermoreversible Gelation of Polymers and Biopolymers. Academic Press Inc, New York, pp. 6-7, 1992.

Kokufuta E, Matsukawa S, Tanaka T: Enzymatically induced reversible gel-sol transition of a synthetic polymer system. Macromolecules 28(9) : 3474-3475, 1995.

Matsuo M, Sugiura Y, Takematsu S, Ogita T, Sakabe T, Nakamura R: Relationship between drawability of poly (vinyl alcohol) films prepared from semi-dilute solutions and phase separation of the solutions studied in terms of stereoregularity and degree of polymerization. Polymer 38(24) : 5953-5967, 1997.

Mitchell JR, Ledward DA: Functional properties of food macromolecules. Elsevier, London, pp. 190-192, 1986.

Point JJ: Experimental study of the mechanism of crystallization of poly (ethylene oxide) and an alternative to the standard kinetic theory of crystallization of long-chain compound. Macromolecules 30(5) : 1375-1384, 1997.

Shibayama M, Yoshizawa H, Kurokawa H, Fujiwara H, Nomura S: Sol-gel transition of poly (vinyl alcohol) borate complex. Polymer 29(11) : 2066-2071, 1988.

Stoks W, Berghmans H: Phase behavior and gelation of solutions of poly (vinyl alcohol). J Polym Sci part B 29(5) : 609-617, 1991.

Takada A, Nishimura M, Koike A, Nemoto N: Dynamic light scattering and dynamic viscoelasticity of poly (vinyl alcohol) in aqueous borax solutions. 4. Further investigation on polymer concentration and molecular weight dependences. *Macromolecules* 31(2): 436-443, 1998.

Trieu H, Qutubuddin S: Poly (vinyl alcohol) hydrogels: 2. Effect of Processing Parameters on structure and properties. *Polymer* 36(13): 2531-2539, 1995.

### < 국문초록 >

DMF는 특별히 PVA에 대해 수소결합 등의 강한 상호작용을 하는 용매가 아니다. 오히려 UCST 계로서 온도가 낮아질수록 상분리나 phase demixing을 일으킨다. PVA/DMF의 겔화는 x-ray 회절이나 열분석을 통해

crystallization-induced gelation으로 밝혀졌다. 그리고 겔화 온도가 낮을수록 결정화는 빠르게 진행되었다. 소량의 PEG는 PVA/DMF 겔 형성을 도왔으며 urea는 겔 형성을 방해하였다. 전자현미경은 이 겔화 과정을 잘 보여 주었다. 갓 만들어진 겔은 표면에 깊은 주름이 있으며 아직 상분리가 본격적으로 시작되기 전의 상태로서 아주 미세한 DMF가 차지하는 공간인 구멍들이 사진에 포착되지 않는다. Aging시간이 길어지면서 상분리가 시작되면 표면의 분화구가 나타나기 시작하며, 이 분화구는 원래 용매상이 차지하고 있던 공간으로서 phase demixing에 의해 PVA chain들은 분화구 주변으로 분리된다. 상분리과정에서 PVA chain들은 서로 당겨져서 표면적이 줄어들고 동시에 분화구 크기도 커진다. Aging에 따른 x-ray 결과와 열적 성질은 이 모든 과정을 뒷받침한다.

## FIGURE LEGENDS

- Fig. 1.** SEM images of samples. Aging temperature is 20°C. The magnification is  $\times 2,400$  (a),  $\times 6,000$  (b), and  $\times 12,000$  (c), respectively.
- Fig. 2.** SEM images of the surface of PVA gels. Aging temperature is  $-5^{\circ}\text{C}$ . Aging time is 1 hr (a), 16 hr (b), and 2 weeks (c), respectively. The magnification is  $\times 2,400$ .
- Fig. 3.** SEM images of the surface of PVA gels. Aging temperature is  $-5^{\circ}\text{C}$ . Aging time is 1 hr (a), 16 hr (b), and 2 weeks (c), respectively. The magnification is  $\times 12,000$ . For (d), aging time is 2 weeks and magnification is  $\times 36,000$ .
- Fig. 4.** SEM images of the surface of PVA gels. Aging temperature is 20°C. Aging time is 16 hr (a, c) and 30 days (b, d). The magnification is  $\times 12,000$  (a, c) and  $\times 36,000$  (b, d).
- Fig. 5.** SEM images of internal cut surface of PVA gels.  $\times 6,000$ .
- Fig. 6.** SEM images of PVA/PEG. Aging temperature is  $-5^{\circ}\text{C}$ . Aging time is 14 days. The magnification is  $\times 2,400$  (a),  $\times 6,000$  (b), and  $\times 12,000$  (c), respectively.
- Fig. 7.** SEM images of PVA/urea. Aging temperature is  $-5^{\circ}\text{C}$ . Aging time is 14 days. The magnification is  $\times 12,000$  (a),  $\times 36,000$  (b), respectively.

