

## 냉동/해동법을 이용한 폴리비닐알콜 하이드로젤의 제조 및 물질전달 특성

정하건 · 조성윤 · 임재홍 · 조영일<sup>†</sup>

연세대학교 공과대학 화학공학과  
(1997년 12월 27일 접수, 1998년 5월 20일 채택)

### The Preparation of Poly(vinylalcohol) Hydrogel by the Freezing/Thawing Method and Its Mass Transfer Characters

Ha-gyeon Cheong, Sung-yun Cho, Jae-hong Im and Yung-il Joe<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Yonsei University  
(Received 27 December 1997; accepted 20 May 1998)

#### 요 약

냉동/해동 반복횟수, 냉동 시간, 초기 폴리비닐알콜 용액 농도를 제조변수로 하여, 냉동/해동법으로 미생물의 고정화 담체로 사용하기 위한 폴리비닐알콜 하이드로젤을 제조하였다. 하이드로젤의 격자 크기, 가교점 사이의 평균 분자량, 가교밀도 등을 측정·계산하여 기본특성을 조사하고, 글루코오스 물질전달 실험을 행하였다. 냉동/해동 반복횟수가 커질수록, 냉동 시간이 길어질수록, 그리고 초기 폴리비닐알콜 용액농도가 증가할수록 하이드로젤은 조밀한 결정구조를 가졌으며, 격자 크기 분포가 68-266 Å, 평형부피 팽윤비의 범위가 6-27인 하이드로젤을 얻을 수 있었다. 글루코오스 물질전달 계수는  $2.478 \times 10^{-6}$ - $7.22 \times 10^{-7}$  cm<sup>2</sup>/s의 범위로 변화하였다.

**Abstract**— Polyvinylalcohol hydrogels for microbial immobilization were prepared by freezing/thawing method by varying several parameters such as freezing/thawing cycle number, freezing time and initial PVA solution concentration. By determining and calculating mesh size, average molecular weight between crosslinks and crosslinking density, the characteristics of prepared hydrogels were investigated and then glucose permeability experiments were carried out. The more freezing/thawing cycle number, the longer freezing time, and the concentrated initial PVA solution, the denser the hydrogel. Mesh size was 68-266 Å and equilibrium volume swelling ratio was from 6 to 27. Glucose diffusion coefficients were  $2.478 \times 10^{-6}$ - $7.22 \times 10^{-7}$  cm<sup>2</sup>/s.

**Key words:** PVA Hydrogel, Freezing/Thawing Method, Crystalline Structure, Mesh Size, Glucose Permeability, Swelling Ratio

#### 1. 서 론

고정화 미생물은 페니실린 합성, 설탕의 전화, 맥주나 에탄올의 발효, 수소 생성 등에 널리 이용된다[1, 2]. 일반적으로 고정화 담체로서 이용되는 천연고분자는 생체 적응성이 좋은 반면 대규모 연속 장치에서 사용될 경우 내마모성과 기질에 대한 화학 저항이 약하다는 단점이 있다. 이런 단점을 극복하고자 미생물 고정화 담체로 합성 고분자나 무기 재료를 사용하여 물리·화학적 물성을 증가시키는 연구가 진행되어 왔다. Black 등은 *S. cerevisiae*의 고정화에 폴리우레탄 발포체(foam)를, Slowinski 등은 L-글루탐산 생산을 위해 폴리아크릴아미드에 *C. glutamicum*를, 그리고 Ghommidh 등은 하니콧 형태의 격자를 갖는 세라믹 붕을 사용하였다[1, 3, 4].

인공 근육 등의 의학용 재료로 각광받는 폴리비닐알콜(polyvinylalcohol, 이후 PVA)은 흡수율이 높으므로 미생물의 성장에 적합하

고, 가교 결합에 의해 강한 기계적 강도, 화학 저항, 내구성을 갖출 수 있는 고분자이다[5, 6]. 또한 미생물을 합성고분자에 가교 결합시킬 때 사용하는 시약은 미생물에 해를 미칠 수 있으나, PVA 하이드로젤은 화학적으로 가교 결합시켜서 얻는 방법 외에도 물리적 가교를 통해서도 얻을 수 있다. 이러한 물리적인 가교를 이룰 수 있는 방법으로 고안된 것이 냉동/해동법이며, 이를 통하여 미생물을 안정적으로 고정화할 수 있게 된다[7-12].

한편 고정화 미생물에서 물질전달 영향의 해석은, 고정화 효소의 경우와는 달리 고정화 미생물의 거동, 고정화 입자의 특성 등과 연관되어 있어서, 그 해석이 용이하지 않다는 단점이 있다[13, 14].

본 연구는 글루코오스를 기질로 하는 미생물의 고정화용 PVA 하이드로젤의 제조와 물질전달 특성 해석에 필요한 기초 자료를 얻는데 그 목적을 두었다. 이를 위하여 미생물 고정화에 적합한 PVA 하이드로젤을 제조를 위해 냉동/해동 반복횟수, 냉동 시간, 초기 PVA 용액 농도 등을 실험 조건으로 PVA 하이드로젤을 제조하고, 제조된 PVA 하이드로젤을 이용하여 글루코오스에 대한 물질전달 실험을

<sup>†</sup>E-mail : biorxn@bubble.yonsei.ac.kr

하였다. 이러한 실험들을 통하여 PVA 하이드로젤의 함수율, 물질전달 계수, 격자 크기 등의 관계를 알아보았다.

## 2. 이론적 배경

### 2-1. 반결정성 고분자 네트워크에서의 확산이론

반결정성 막을 통한 용질의 전달에서 무정형 영역(보통의 가교결합된 팽윤 네트워크)는 용질 전달에 대한 유용한 공간(기공)이고 결정영역은 그런 기공의 경계를 만든다[13]. 반결정성 네트워크를 통한 용질전달은 무정형의 가교결합된 고분자 사슬과 팽윤시약으로 구성된 무정형 영역을 통해서만 일어난다. 원활한 해석을 위해 무정형 영역의 고무 상태내에서 격자를 만드는 가교결합은 부피없는 결합점으로만 작용한다고 가정한다. 반결정성 고분자의 평단면은 다양한 길이, 반경, 지향성을 갖는 무정형 실린더와 불투과성 결정의 집합을 볼 수 있다. 이런 단면을 통한 용질의 전체 물질 플럭스는 전체 무정형 영역의 요소의 총합으로서 구할 수 있다.

반결정성 막에서 용질확산계수  $D_c$ 는 다음과 같이 정의된다.

$$D_c = \frac{(v_a + v_s)}{\tau f(r)} \quad (1)$$

$v_a$ : 평형 팽윤제 부피 분율

$v_s$ : 평형 무정형 고분자 분율

여기서  $\tau$ 는 반결정성 막의 비틀림 정도이며, 전달계수  $f(r)$ 는 네트워크의 무정형분율을 통한 용질확산계수  $D_c$ 로 나타낼 수 있다. 따라서 반결정성 막을 통한 용질확산계수에 대한 앞서의 표현은 다음과 같이 단순해진다[14].

$$D_c = \frac{(v_a + v_s)D_a}{\tau} = \frac{(1 - v_c)D_a}{\tau} \quad (2)$$

$v_c$ : 평형 결정 고분자 부피 분율( $v_a + v_s + v_c = 1$ )

확산계수  $D_a$ 는 시스템의 팽윤된 무정형의 가교 결합된 부분을 나타내는 것으로서, 완전무결정 막에서의 확산에 대한 물리적 모형을 사용함으로써 결정되는 것이다.  $\tau$ 의 값은 대부분의 시스템에서 3.0이고 평형 부피분율  $v_a$ 와  $v_s$ 는 실험적으로 또는 미리 결정되어진다. 완전 결정물질( $v_c=1$ )의 경우 확산계수  $D_c$ 는 이론적으로 0이며, 완전 무정형물질( $v_c=0$ )의 경우에는 비틀림 값  $\tau$ 가 1이 되고  $D_c \approx D_a$ 이 된다.

### 2-2. 결정화도

결정성 고분자에서 고분자가 결정을 이룬 정도를 결정화도라고 한다. 이때 대부분의 결정성 고분자는 전체가 완전 결정화를 이루지는 못한다. 그 이유는 용융상태에서 고분자 사슬들은 서로 얽혀있기 때문에, 결정화 과정에서 완전 결정성 분자사슬로의 재배치가 불가능하기 때문이다. 고분자의 결정화도는 측정시 사용된 실험장치마다 값이 다르게 되고 절대값이 없게 된다.

결정화도 측정에는 밀도 측정법, 열 분석법 및 X선 회절법 등이 사용된다. 이중 실험이 용이하다는 장점으로 널리 사용되는 방법이 시차 주사 열량계(differential scanning calorimeter, DSC)를 이용하는 법이다. 이는 두 가지 상태 거동을 가정한 DSC 자료들에서 고분자의 결정화도를 측정하는 방법으로서 결정화도  $X_c$ 는 다음 식으로 계산된다.

$$X_c = \frac{\Delta H}{\Delta H_{100}} \quad (3)$$

여기서  $\Delta H$ 와  $\Delta H_{100}$ 은 각각 샘플의 용융 엔탈피와 동일 고분자 순수

결정 샘플의 용융 엔탈피이다. 대부분의 고분자에 대해 완전 결정화도를 갖는 샘플은 존재하지 않으므로 저분자량 희석제의 존재에 기인한 균일 고분자의 평형 용융 온도  $T_m^0$ 의 감소에 대한 Flory의 관계[15]를 사용하여 계산한다.

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \left( \frac{R}{\Delta H_u} \right) \left( \frac{V_u}{V_1} \right) (v_1 - x_1^2) \quad (4)$$

$T_m$ : 고분자-희석제 시스템에서 용융온도

$V_u$ : 반복단위의 몰 부피

$V_1$ : 희석제의 몰 부피

$v_1$ : 희석제의 부피분율

$x_1$ : 열역학 상호 작용 매개 변수

## 3. 실험

### 3-1. PVA 하이드로젤의 제조

증류수와 PVA를 일정비율(4-20 wt%)로 섞은 후, 90 °C에서 6 h 가열·교반하여 용액화하였다. PVA는 분자량  $M_w=80000$ ,  $M_n=33000$ 인 것을 사용하였다. 상온에서 냉각 후 Dr. blade를 사용하여 일정 두께( $1.5 \pm 0.1$  mm)로 성형하였다. 물리적인 가교 결합을 유도하기 위하여 -20 °C에서 2-24 h 동안 냉동한 후, 25 °C에서 해동하였다. 결정화는 1회의 냉동으로 이루어지지 않기 때문에, 3-7회 반복하여 냉동과 해동을 하였다. 제조된 하이드로젤은 상온에서 증류수가 주입된 밀폐 용기에 보관하였다.

### 3-2. 글루코오스 투과실험

Fig. 1에 보인 것처럼 두 개의 직육면체 확산 셀과 물재킷으로 구성된 병렬 확산장치를 이용하였다. 제조한 PVA 하이드로젤 막을 두 셀 사이에 두고 개방된 곳에서의 증발을 막기 위하여 밀봉하였다. 셀 사이의 투과면적은  $18 \text{ cm}^2$ 이었다.

한 쪽 셀에는 글루코오스 농도 0.54-5.4 g/L 범위의 수용액을 넣고 다른 셀에는 증류수를 넣었다. 셀은 35 °C를 유지하였다. 두 셀은 수평을 유지하였으며, 글루코오스가 들어있는 셀은 임펠러를, 증류수

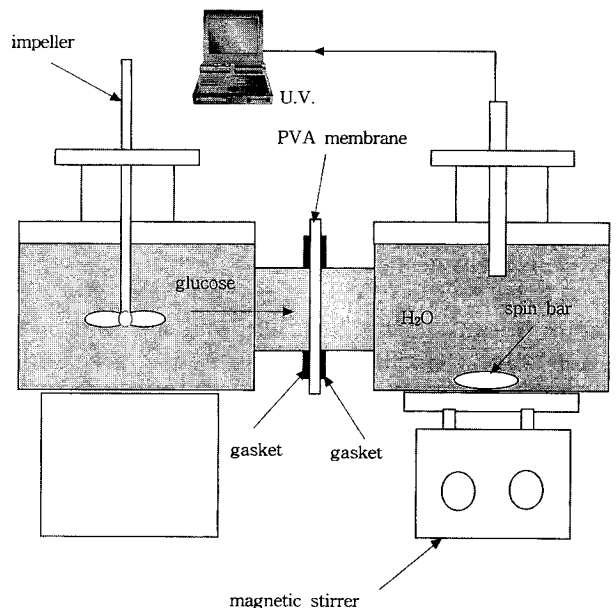


Fig. 1. Schematic diagram for glucose permeability experiments with PVA membrane.

가 들어있는 셀은 자력 교반기를 이용하여 충분히 교반함으로써 위치에 따른 농도 구배를 최소화하였다. 증류수가 들어있는 셀은 매 15분마다 새로운 증류수로 교환하였다. 여기서 채취한 시료의 시간에 따른 글루코오스의 농도를 글루코오스 농도 분석 키트(Glucose-E Kit)로 발색시킨 후, 파장 505 nm에서 분광 광도계(UV spectrophotometer SHIMADJU 160)를 사용하여 측정하고 이를 이용하여 PVA막의 투과도를 계산하였다. 이후 글루코오스 투과계수는 다음 식에 의해 구했다.

$$\ln \left( 1 - \frac{2c_t}{c_0} \right) = - \frac{2A}{V} Pt \quad (5)$$

$c_0$ : 글루코오스가 들어있는 셀의 초기 글루코오스 농도(g/L)

$c_t$ : 증류수가 들어있는 셀의 시간 t에서의 글루코오스 농도(g/L)

A: 셀의 투과 면적( $\text{cm}^2$ )

V: 셀의 부피( $\text{cm}^3$ )

### 3-3. PVA 하이드로젤의 구조 및 물성 측정

#### 3-3-1. 함수율 측정

제조한 PVA 하이드로젤을 증류수에서 7일 동안 충분히 팽윤시킨 후에 평형 팽윤 질량을 측정하였다. 여기서 평형은 시료가 사용되는 짧은 기간(10-15일) 동안 구조적으로 변하지 않는 고분자 구조를 말한다. 부피는 질량을 측정한 후, 증류수를 채운 표정병에 시료를 넣고 시료 부피와 같은 증류수의 부피를 측정하여 구하였다. 이후 시료를 상온에서 7일간 충분히 건조시켜서 질량을 측정하였다. 평형 질량 팽윤비는 팽윤 질량과 건조 질량의 비에서 구했다. 하이드로젤의 밀도는 평형 하이드로젤 질량을 그 부피로 나눈 값으로 나누어서 측정하였다. 무정형 하이드로젤의 밀도( $\rho_p$ )는  $1.269 \text{ g/cm}^3$ 이므로, 평형 부피 팽윤비 Q와 평형 고분자 부피 분율  $v_{2s}$ 는 다음 식에 의해 구했다.

$$Q = v_{2s}^{-1} = q \frac{\rho_p}{\rho_g} \quad (6)$$

#### 3-3-2. 용융 엔탈피 측정

용융 엔탈피는 DSC(differential scanning calorimetric, Polymer Laboratories)를 이용하여 측정하였다. PVA 하이드로젤을 상온에서 질량 변화가 측정되지 않을 때까지 건조한 후, 5-10 mg의 범위의 양을 시료로서 사용하였다. 건조된 시료와 DSC 센서와의 공간을 제거하기 위하여 두 개의 알루미늄 팬 사이에 압착기로 밀착시키고,  $25^\circ\text{C}$ 에서  $250^\circ\text{C}$ 로  $10^\circ\text{C/min}$ 의 승온속도로 가열하였다. 용융 엔탈피( $\Delta H$ )는 이 곡선에서 구하였으며, 퍼지가스로는 질소를 사용하였다.

#### 3-3-3. 네트워크의 특성값 계산

네트워크 격자 크기(mesh size)는 다음 식을 사용하여 구했다.

$$\xi = v_{2s}^{-\frac{1}{3}} \left[ C_n \left( 2 \frac{\bar{M}_c}{M_r} \right) \right]^{\frac{1}{2}} l \quad (7)$$

여기서,  $C_n$ 은 Flory characteristic ratio이며 8.3이다.  $l$ 은 탄소-탄소 결합 길이이며  $1.54 \text{ \AA}$ 이다.  $M_r$ 은 PVA 반복단위의 분자량으로 44이다[3].

또한 물리적 가교 결합 사이의 수평균 분자량은 다음 식에서 구하였다.

$$\frac{1}{\bar{M}_c} = \frac{2}{\bar{M}_n} - \frac{\bar{v}}{V_1} [\ln(1 - v_{2s}) + v_{2s} + \chi v_{2s}^2] \quad (8)$$

$$v_{2r} \left[ \left( \frac{v_{2s}}{v_{2r}} \right)^{\frac{1}{3}} - \frac{1}{2} \left( \frac{v_{2s}}{v_{2r}} \right) \right]$$

여기서  $\bar{V}_1$ 은 물의 몰 부피로  $18.1 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 이고  $\bar{v}$ 는 고분자의 specific volume으로 약  $0.788 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이다.  $\chi$ 는 Flory 고분자-용매 상호 작용 매개변수로서 0.494이다[16].

## 4. 결과 및 고찰

냉동/해동법으로 제조한 PVA 하이드로젤은  $25^\circ\text{C}$ 에서 증류수에 팽윤되어도 그 기계적 강도를 유지할 만큼 강했다. 제조된 하이드로젤은 1회 이상의 냉동을 통해서만 결정 구조를 확인할 수 있었다. 1회의 냉동으로는 구별할 수 있을 정도의 결정을 얻을 수 없었다. 제조된 하이드로젤은 본 연구실에서 행한 미생물 고정화 실험이 끝나는 기간(1개월 이상) 동안 형태 및 구조적으로 안정성을 유지하였다.

### 4-1. 냉동/해동 반복횟수의 영향

PVA 하이드로젤을 냉동/해동 반복횟수를 3-7회까지 달리하여 제조하여 분석하였다. 초기 PVA 용액농도는 10 wt%, 냉동 시간은 10 h로 고정하였다. 미생물은 유기 용매가 아닌 물에서 살기 때문에 미생물 주위의 물의 양이 그 성장을 좌우하는 가장 중요한 척도이다. 따라서 팽윤비가 클수록 미생물이 성장하기에 적합한 환경을 제공한다고 볼 수 있다.

Fig. 2는 반복횟수에 따른 팽윤비의 변화를 나타내었다. 반복횟수가 많아질수록 제조 직후의 팽윤비와 평형 팽윤비가 작아지는데, 이는 하이드로젤 결정이 반복횟수의 증가에 따라 조밀해지기 때문으로 볼 수 있다. 또한 부피 팽윤비가 질량 팽윤비보다 항상 큰 것을 알 수 있었는데, 이로써 질량 변화보다 부피 변화가 크게 일어남을 알 수 있다. Fig. 3에 평형 고분자 부피 분율, 격자 크기, 가교점 사이의 평균 분자량의 상관 관계를 나타내었다. 반복횟수가 증가할수록 평형고분자 분율이 커지는 것을 알 수 있었고, 격자 크기와 가교점 사이의 평균 분자량은 감소하는 것을 알 수 있었다. 또한 하이드로젤은 더욱 조밀해졌다. 이를 통해서 반복횟수가 증가함에 따라 더 많은 가교 결합이 일어난 것으로 볼 수 있었다. 격자 크기는 다양한 범위에 걸쳐서 분포하였는데 이 범위는 물분자와 기질이 충분히 드나들 수 있는 것을 알 수 있었다. Fig. 4와 5에 격자 크기와 결정화

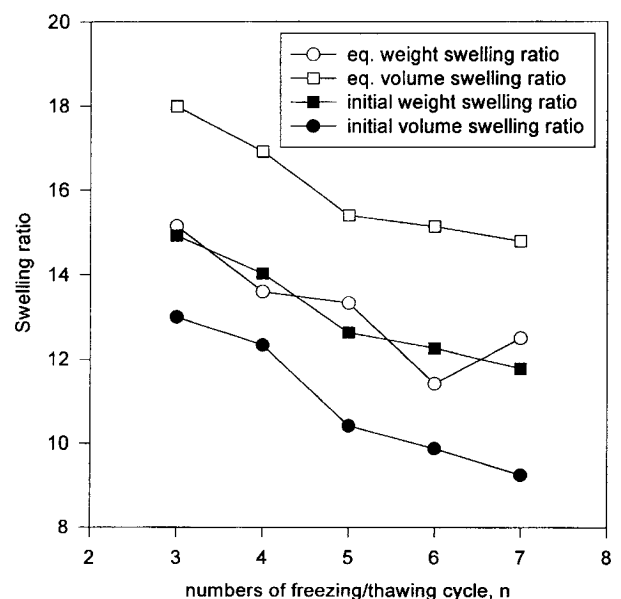


Fig. 2. The effect of numbers of freezing/thawing cycles on the swelling ratio.

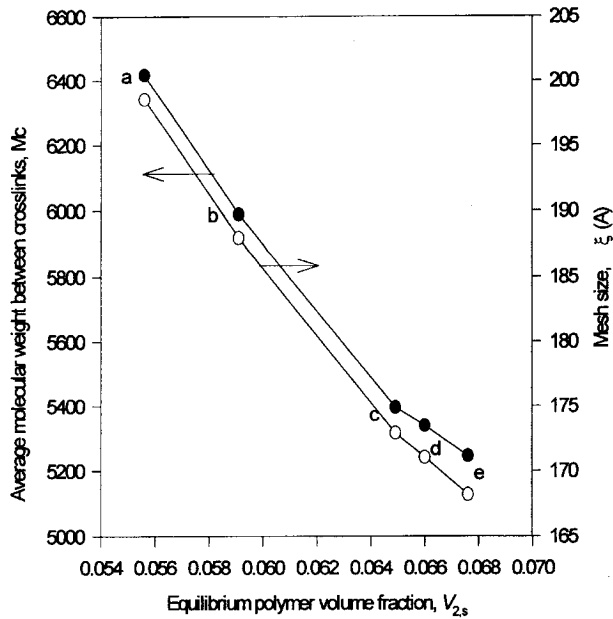


Fig. 3. The effect of polymer volume fraction on the mesh size and the molecular weight between crosslinks.

(a) 3 cycles, (b) 4 cycles, (c) 5 cycles, (d) 6 cycles, (e) 7 cycles

분율에 대한 확산계수의 관계를 나타내었다. 반복횟수가 증가할수록 결정화 분율이 증가하는 것을 알 수 있었으며, 확산계수와 격자 크기는 선형 감소 관계를, 그리고 결정화 분율과 확산계수는 선형 증가 관계를 보였다. 글루코오스는 하이드로젤의 무정형 영역을 통해서 확산이 일어나는데 결정화 분율이 많아질수록 무정형 영역이 줄어들었다는 것을 알 수 있었다.

Table 1에 보인 값에서 반복횟수가 증가할수록 용융 엔탈피가 커지는 것을 알 수 있었다. 결정 상태에서는 X선이 회절되고 1차 전이 현상인 용융점이 관찰되는데, 이는 더 많은 결정이 존재할수록 용융점이 증가하게 됨을 의미한다. 고분자는 사슬이 길고 서로 엉켜있기 때문에 저분자 물질과는 달리 완전히 결정화할 수는 없다. 이런 이

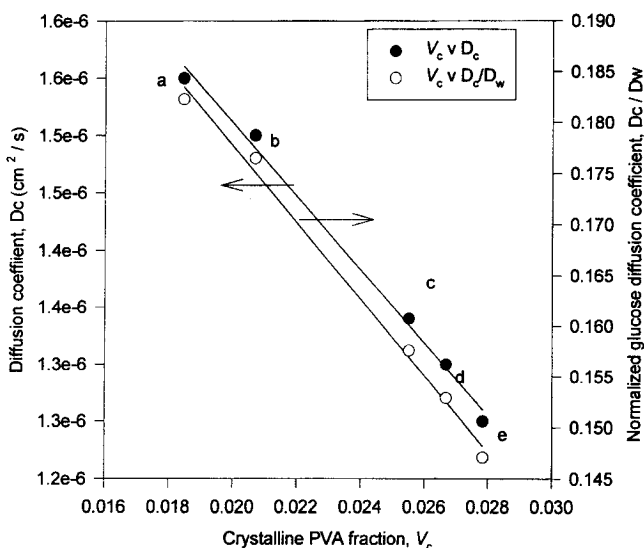


Fig. 4. Diffusion coefficients and normalized glucose diffusion coefficients as a function of the crystalline PVA volume fraction.

(a) 3 cycles, (b) 4 cycles, (c) 5 cycles, (d) 6 cycles, (e) 7 cycles

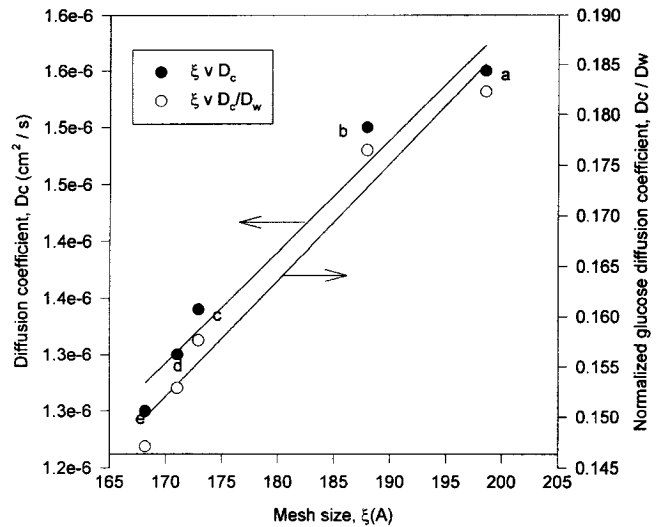


Fig. 5. Diffusion coefficients and normalized glucose diffusion coefficients as a function of the mesh size.

(a) 3 cycles, (b) 4 cycles, (c) 5 cycles, (d) 6 cycles, (e) 7 cycles

Table 1. The melting enthalpy changes by cycling frequency, freezing time and initial PVA solution concentration

No.	Effect of cycling frequency	Effect of freezing time		Effect of initial conc.	
	$\Delta H$ (J/g)	Time(h)	$\Delta H$ (J/g)	Conc.(wt%)	$\Delta H$ (J/g)
3	46.00	1	41.59	4	47.26
4	48.54	4	49.79	8	52.25
5	54.46	8	54.36	12	54.19
6	55.99	12	63.17	16	60.71
7	57.09	16	66.88	20	62.37

유로 100% 결정성 고분자의 용융 엔탈피는 이론적으로 구한 값을 쓰며 폴리비닐알콜의 경우 138.6 J/g이다. 이 값과 제조한 하이드로젤 용융 엔탈피를 비교함으로써 결정화도를 구했다. 반복횟수가 증가할수록 결정화도가 증가하는 것을 알 수 있었다.

#### 4.2. 냉동 시간의 영향

냉동/해동 시간이 하이드로젤 구조에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 반복횟수를 3회, 초기 PVA 용액 농도를 10 wt%로 하여 PVA 하이드로젤을 제조하였다.

Fig. 6에서 볼 수 있듯이 냉동 시간이 길어질수록 팽윤비가 줄어들 수 있다. 냉각 시간을 오래할수록 용액내 PVA기공 구조가 단단해져서 팽윤하기 어려워졌기 때문이라고 생각된다. 15h 이상의 냉각은 팽윤비에 큰 변화를 일으키지 않았다. Fig. 7에 평형 고분자 분율과 격자 크기, 가교점 사이의 평균 분자량 사이의 관계를 나타내었다. 냉동 시간이 길어질수록 격자 크기와 가교점 사이의 평균 분자량은 감소하고 평형 고분자 부피 분율은 증가하였다. Fig. 8과 9에 격자 크기, 고분자 결정화 분율과 확산계수의 관계를 나타내었다. 냉동 시간이 길어질수록 결정화 분율은 1.2%에서 2.8%까지 변했으며 결정화 분율이 커지고 격자 크기가 작아질수록 글루코오스의 물질전달 저항이 커져서 확산계수가 작아지는 것을 알 수 있다. 이는 무정형 영역의 벽 역할을 하는 고분자 결정이 증가하여 물질전달 저항이 커졌다고 생각된다. 용질 투과계수 P와 확산계수 D는 각각 문헌[3]의 식에 의해 구했다. Table 1에서 냉동 시간이 길어질수록 커진 결정화로 용융 엔탈피가 증가됨을 알 수 있었다.

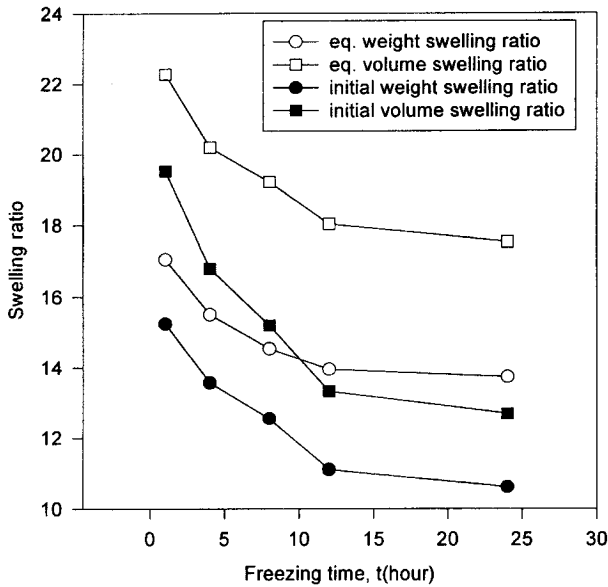


Fig. 6. The effect of freezing times on the swelling ratio.

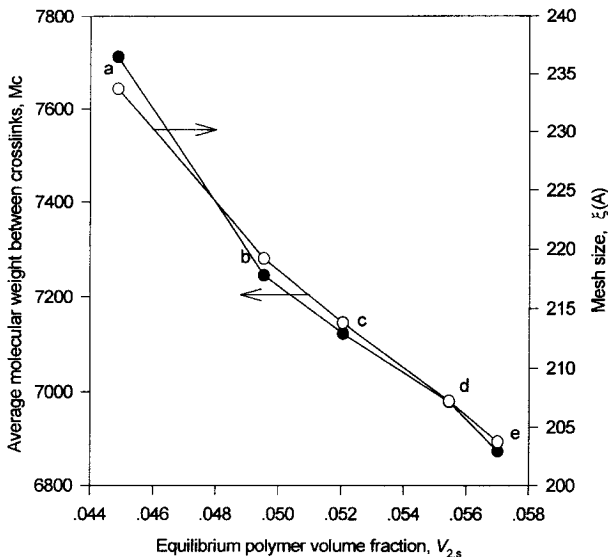


Fig. 7. The effect of polymer volume fraction on the mesh size and the molecular weight between crosslinks.

(a) 1 hour, (b) 4 hours, (c) 8 hours, (d) 12 hours, (e) 24 hours

#### 4-3. 초기 농도의 영향

초기 용액 농도에 대한 PVA 하이드로젤 구조의 변화를 알아보기 위하여 반복횟수를 3회, 냉동 시간을 10 h로 하여 PVA 하이드로젤 제조 실험을 하였다.

Fig. 10에 초기농도의 변화에 따른 팽윤비의 변화를 나타내었다. 초기 농도가 클수록 팽윤비가 감소하였다. 얼음 결정이 성장함에 따라 PVA 영역과의 상 분리가 농도에 따라 급격하게 일어나는 것을 알 수 있다. Fig. 11에 평형 고분자 분율, 격자 크기 그리고 가교점 사이의 평균 분자량 사이의 관계를 나타내었다. 초기 농도가 커질수록 평형 고분자 부피 분율은 감소하였으며, 격자 크기와 가교점 사이의 평균 분자량 역시 감소하는 것을 알 수 있었다. 평형 고분자 부피 분율이 증가할수록 하이드로젤 구조는 더욱 조밀해졌으며 가교점 사이의 평균분자량과 mesh size가 각각 9,000-1,000, 250-50 Å

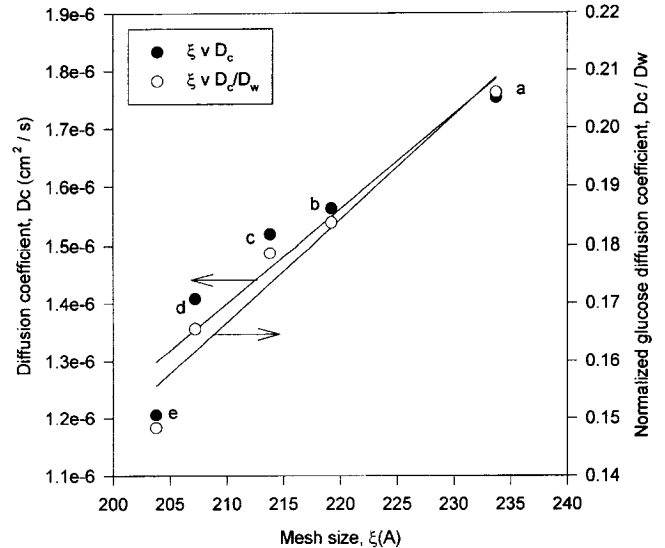


Fig. 8. Diffusion coefficients and normalized glucose diffusion coefficients as a function of the mesh size.

(a) 1 hour, (b) 4 hours, (c) 8 hours, (d) 12 hours, (e) 24 hours

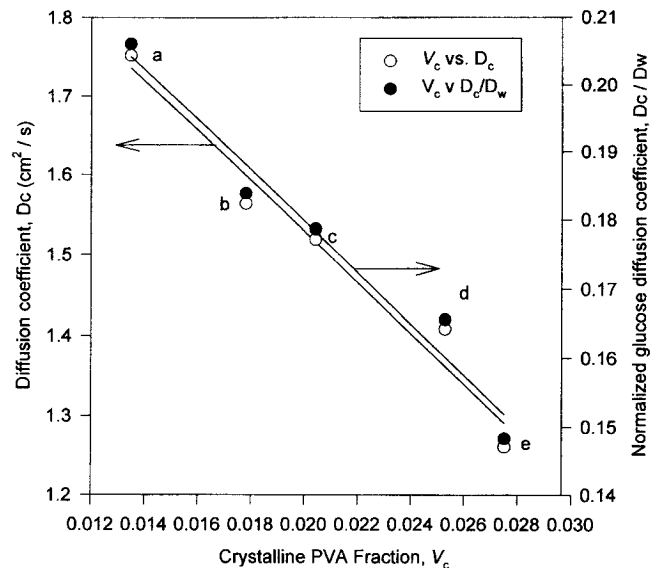


Fig. 9. Diffusion coefficients and normalized glucose diffusion coefficients as a function of the crystalline PVA volume fraction.

(a) 1 hour, (b) 4 hours, (c) 8 hours, (d) 12 hours, (e) 24 hours

으로 많은 범위에서 변화하였다. Fig. 12에 고분자 결정화 분율과 확산 계수, 정규 확산계수의 관계를 나타내었다. 결정화가 커짐에 따라 정규 확산계수값이 0.3에서 0.05까지 선형으로 감소하는 것을 볼 수 있었으며, 0.3일 때는 제조한 막을 투과셀에 장착할 수 없을 만큼 기계적 강도가 약화되었다. Fig. 13에 격자 크기와 확산계수와의 관계를 보였다. 격자 크기가 커질수록 확산계수가 커지는 것을 알 수 있었으며, mesh size와 글루코오스 확산계수는 선형감소관계에 있었다. Table 1을 보면 용액농도가 증가할수록 용융엔탈피가 커지는 것을 알 수 있었다.

## 5. 결 론

본 실험에서는 물리적 방법의 일종인 냉동/해동법을 통하여 냉동/

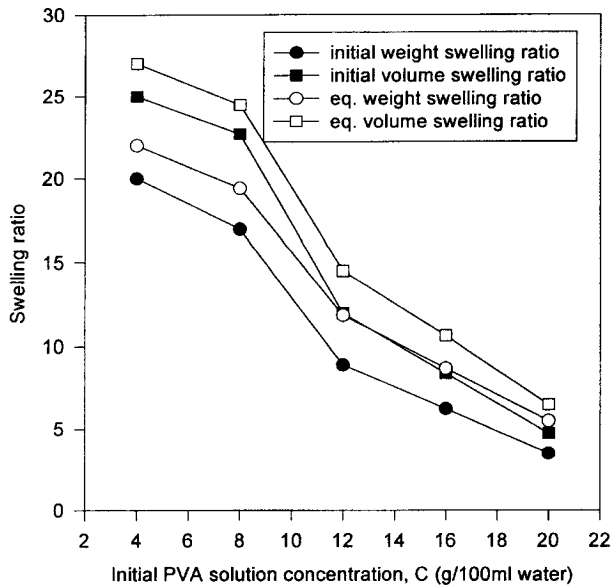


Fig. 10. The effect of initial PVA solution concentration on the swelling ratio.

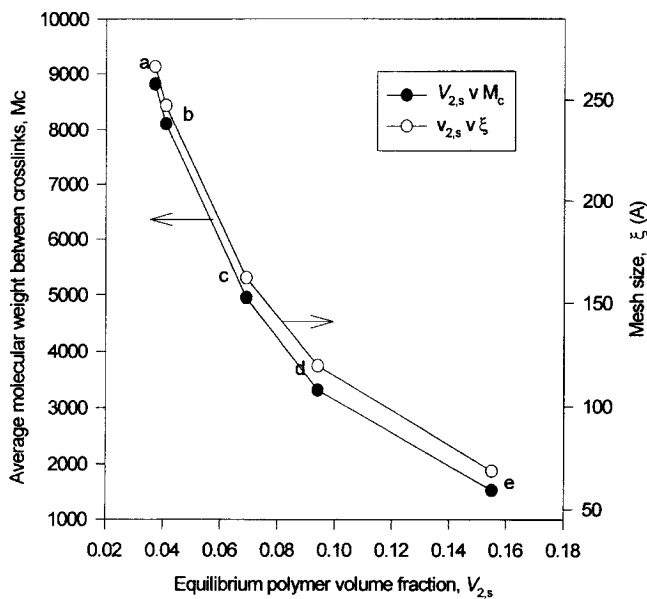


Fig. 11. The effect of polymer volume fraction on the mesh size and the molecular weight between crosslinks.

(a) 4 wt%, (b) 8 wt%, (c) 12 wt%, (d) 16 wt%, (e) 20 wt%

해동 반복횟수, 냉동 시간, 초기 PVA 용액 농도를 변수로 Poly(vinyl-alcohol) 하이드로젤을 제조하여 그 물리적인 특성을 알아보았으며, 제조된 하이드로젤을 이용하여 글루코오스 확산실험을 수행하였다. 이와 같은 일련의 실험을 통하여 PVA 하이드로젤의 구조의 조절 가능성과 미생물 고정화 담체로서의 사용 가능성을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

냉동/해동의 반복횟수가 증가할수록, 냉동 시간이 길어질수록, 그리고 초기 PVA 용액의 농도가 증가할수록 PVA 하이드로젤에서는 많은 가교결합이 일어나 격자를 더 작고 조밀해졌으며, 그에 따라 글루코오스 확산계수는 감소하였다. 이러한 변수들의 변화를 통하여 하이드로젤은 팽윤 상태에서 격자 크기를 68-266 Å, 평형 부피 팽윤비는 6-27로 조절할 수 있었다. 그리고 Poly(vinylalcohol) 결정

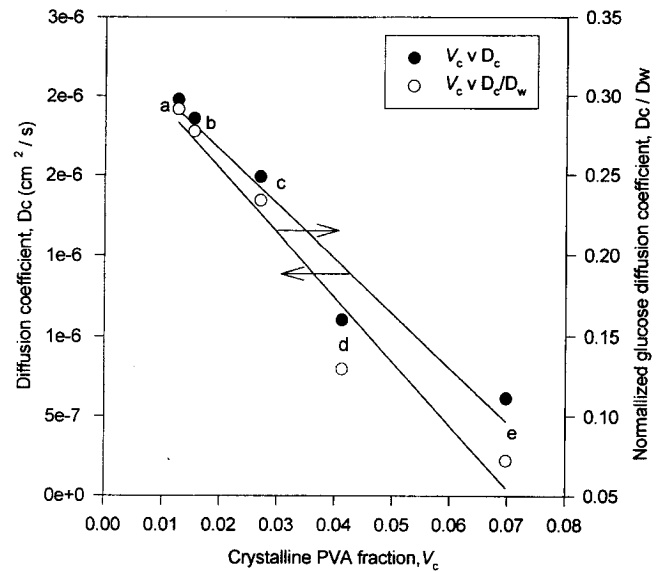


Fig. 12. Diffusion coefficients and normalized glucose diffusion coefficients as a function of the crystalline PVA volume fraction.

(a) 4 wt%, (b) 8 wt%, (c) 12 wt%, (d) 16 wt%, (e) 20 wt%

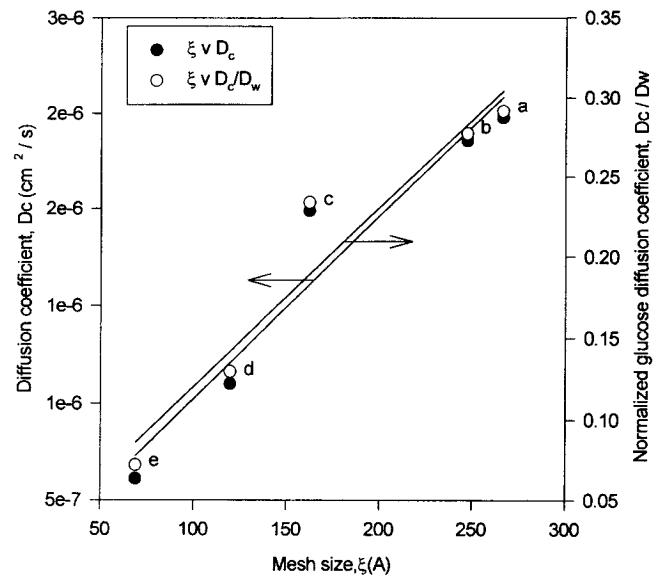


Fig. 13. Diffusion coefficients and normalized glucose diffusion coefficients as a function of the mesh size.

(a) 4 wt%, (b) 8 wt%, (c) 12 wt%, (d) 16 wt%, (e) 20 wt%

에 의해 만들어진 물리적 네트워크에 기인하여 글루코오스 확산계수는  $2.478 \times 10^{-6}$  -  $7.22 \times 10^{-7}$  cm<sup>2</sup>/s까지 변화하였다. 이를 통하여 미생물의 초기량 및 성장속도 등에 따라 필요한 글루코오스 확산계수를 알게 되면, 그로부터 적정 조건을 갖춘 PVA 하이드로젤을 제조할 수 있는 기초 자료를 얻을 수 있었다.

## 참고문헌

1. Karel, S. F., Libicki, S. B. and Robertson, C. R.: *Chem. Eng. Sci.*, **40**, 1321(1985).
2. Chibata, I.: "Kojoungwa Saengche Chockmae", Dae Kwang Munhwasa(1985).

3. Slowinski, W. and Charm, S.E.: *Biotech. and Bioeng.*, **15**, 973 (1973).
4. Ghommidh, C., Navaro, J.M. and Duand, G.: *Biotech. and Bioeng.*, **24**, 605(1982).
5. Hickey, A. S. and Peppas, N. A.: *J. Membr. Sci.*, **107**, 229(1995).
6. Yokohama, F., Shimamura, M.K., Ikawa, T. and Monobe, K.: *Colloid Polym. Sci.*, 595(1986).
7. Stauffer, S. R. and Peppas, N. A.: *Polymer*, **33**, 3932(1992).
8. Okazaki, M., Hamada, T., Fujii, H., Mizobe, A. and Matsuzawa, S.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **58**, 2235(1995).
9. Okazaki, M., Hamada, T., Fujii, H., Mizobe, A. and Matsuzawa, S.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **58**, 2243(1995).
10. Asano, H., Myoga, H. and Toyao, M.: *Water Sci. Technol.*, **26**, 2397(1992).
11. Asano, H., Myoga, H. and Toyao, M.: *Water Sci. Technol.*, **26**, 1037(1992).
12. Cha, W. I., Hyon, S. H. and Ikada, Y.: *Makromolekul. Chem.*, **194**, 2433(1993).
13. Sun, Y. H.: "A Study on the Hydrogen Production by Immobilized Photosynthetic Whole Cells", Ph.D. Thesis, Yonsei Univ., Seoul, Korea(1990).
14. Im, J. H.: "A Study on the Hydrogen Production by Fluidized Bed Reactor of Photosynthetic Bacteria", Master Thesis, Yonsei Univ., Seoul, Korea(1993).
15. Peppas, N. A. and Reinhart, C. T.: *J. Membr. Sci.*, **15**, 275(1983).
16. Reinhart, C. T. and Peppas, N. A.: *J. Membr. Sci.*, **18**, 227(1984).
17. Ahn, T. W.: "Koboonya Moolsung", Dae Kwang Munhwasa(1985).
18. Gnueman, L. and Peppas, N. A.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 919(1995).