(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0086366
(43) 공개일자 2010년07월30일

(51) Int. Cl.
B01J 13/14 (2006.01) *C01G 23/047* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-0005695
(22) 출원일자 2009년01월22일
심사청구일자 2009년01월22일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 궁동 220번지 충남대학교
(72) 발명자
김형일
대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 132동 1304호
이영석
대전광역시 유성구 전민동 464-1 엑스포아파트 503동 1101호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
권오식, 박창희, 김종관

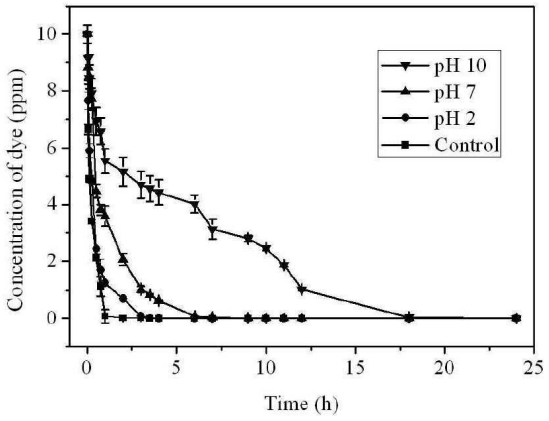
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 티타늄 옥사이드를 포함하는 pH 감응성 하이드로겔의 제조방법

(57) 요 약

본 발명은 폴리비닐알콜(PVA, polyvinyl alcohol) 및 폴리아크릴산(PAAc, polyacrylic acid)을 주성분으로 하는 IPN(interpenetrating polymer network) 하이드로겔에 TiO_2를 첨가하는 제조방법에 관한 것으로서, 폴리비닐알콜을 증류수에 녹여 10wt%의 용액으로 만드는 단계, 상기 용액에 아크릴산 단량체를 섞은 후, 글루타르알데히드(GA, glutaraldehyde)을 넣어 PVA를 가교시키고, EGDMA(ethylene glycol dimethylacrylate)을 넣어 아크릴산 단량체를 가교시킨 후, KPS(potassium persulfate), TiO_2를 첨가하는 단계를 포함하여 IPN 하이드로겔을 제조하였다. 합성한 IPN 하이드로겔은 티타니아를 미첨가 시보다 높은 기계적 강도를 보였으며, 향균 효과, 수질정화 효과를 하이드로겔에 부여할 수 있다.

대 표 도 - 도6



(72) 발명자

윤주미

대전광역시 서구 만년동 강변아파트 101동 1004호

임지선

대전광역시 대덕구 중리동 243-49번지

오애리

경상남도 통영시 정량동 한창마운트 1301호

진동휘

경상북도 포항시 북구 학잠동 동아아파트 102동 1804호

특허청구의 범위

청구항 1

pH 감응성 전구체 또는 pH 감응성 전구체와 폴리머전구체의 혼합물; 가교제; 및 용제;를 포함하는 하이드로겔 전구체 혼합물을 제조하는 단계,

상기 하이드로겔 전구체 혼합물에 TiO_2 및 개시제를 혼합하는 단계, 및

상기 혼합물을 중합 또는 가교하여 IPN 구조의 하이드로겔을 제조하는 단계,를 포함하는 고성능 pH 감응형 하이드로겔의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 폴리머전구체와 pH 감응성 전구체는 1 : 0.1~5의 중량비로서 전체 조성물에 대하여 5~60 중량%, 상기 가교제로서 폴리머전구체의 가교제와 pH 감응성 전구체의 가교제는 1 : 1~10의 중량비로 전체 조성물에 대하여 0.5~10 중량%, TiO_2는 전체 조성물에 대하여 0.2~5 중량% 및 개시제는 전체 조성물에 대하여 0.1~3 중량%이고, 나머지 성분이 용제인 고성능 pH 감응형 하이드로겔의 제조방법.

청구항 3

제 1항 있어서,

상기 폴리머전구체를 폴리비닐알콜인 것을 특징으로 하는 고성능 pH 감응형 하이드로겔의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 pH 감응성 전구체는 아크릴산 단량체인 것을 특징으로 하는 고성능 pH 감응형 하이드로겔의 제조방법.

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 pH 감응성 전구체는 아크릴산 단량체로 투입하는 고성능 pH 감응형 하이드로겔의 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 가교제는 폴리머전구체의 가교제로서 글루타르알데히드이고, pH 감응성 전구체의 가교제로서 에틸렌글리콜디메타크릴레이트인 고성능 pH 감응형 하이드로겔의 제조방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 중합 또는 가교 반응 조건은 상온에서 10분 내지 1시간 교반 후, 산소를 제거하고 상온 내지 100℃로 10분 내지 6시간 동안 반응하여 제조되는 고성능 pH 감응형 하이드로겔의 제조방법.

청구항 8

제 1항 내지 제 7항의 어느 한 항에 의하여 제조되는 고성능 pH 감응형 하이드로겔의 제조방법.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 TiO_2를 함유하는 pH 응답성 하이드로겔 및 그 제조방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 고성능 pH 자극응답성 하이드로겔 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 하이드로겔은 일반적으로 다량의 수분을 함유할 수 있는 삼차원의 친수성 고분자 망상구조를 가진 물질을 의미한다. 하이드로겔은 적어도 전체 중량의 20%이상의 수분을 흡수할 수 있으며, 95%이상의 물을 흡수하는 것을 고흡수성 하이드로겔이라고 부른다. 하이드로겔은 단일중합체 또는 공중합체로 이루어지며, 외력에 의한 유동성이 거의 없는 구조적으로 안정한 삼차원 네트워크 구조를 형성하는데, 이러한 구조는 공유결합, 수소결합, 반데르발스 결합 또는 물리적인 응집 등 여러 요인에 의해 형성된다. 수용액상에서 팽윤된 후에 열역학적으로 안정하게 존재하여 액체와 고체의 중간 형태에 해당하는 기계적·물리화학적 특성을 지닌다. 또한, 하이드로겔의 팽윤도는 고분자의 화학구조, 친수성 및 고분자사슬간의 가교도에 따라 조절이 가능하므로, 구성성분과 제조방법에 따라 다양한 형태와 성질을 가진 하이드로겔의 제조가 가능하다.

[0003] 또한, 하이드로겔은 고분자 네트워크 구조에 존재하는 기능성 그룹의 종류에 따라 다양한 기능을 보여주는데, 이러한 기능성 그룹을 하이드로겔에 도입함으로써 외부의 자극에 상당히 뚜렷하고 빠르게 반응하는 자극감응형 및 지능형 고분자하이드로겔에 관한 많은 연구가 진행되어 왔다. 온도, 전기, 용매, 빛, 압력 및 자기력 등과 같은 물리적 자극과, 이온 및 특정 분자인식 등과 같은 화학적 자극 등에 반응하는 하이드로젤을 이용한 서방형 약물전달에 대해서 다양한 연구가 진행되고 있다. 이들 전달 시스템에 사용되는 고분자 겔 내지 입자가 생체 내의 각 원하는 표적위치에서 적절한 때에 방출할 수 있는 것은 매우 중요하다. 유효성분을 전달시스템에 사용하기 위한 고분자의 방출속도의 조절방법에 대한 다양한 종류의 방법이 연구되고 있다.

[0004] 최근에는 pH 민감성 하이드로겔의 연구가 활발하게 연구되어지고 있다. 이때 사용되어지는 대표적인 재료로서 본 발명에서는 폴리비닐알콜(PVA, polyvinyl alcohol)과 폴리아크릴산(PAAc, polyacrylic acid)으로 된 IPN 하이드로겔이 제조된다. 이들 각각의 성질은 다음과 같다.

[0005] 폴리비닐알콜은 수용성 하이드록시 폴리머로서, 취급이 용이하고, 내화학성, 완전한 생분해성 및 좋은 물리적 성질을 갖고 있기 때문에 다양한 분야에서 활용되고 있다. 화학적으로 가교된 폴리비닐알콜은 좋은 투과성, 생체적합성 및 생분해성 때문에 의공학(Biomedical)이나 생화학분야(Biochemistry)에서 주목받고 있다.

[0006] 폴리아크릴산(PAAc, polyacrylic acid)은 카복실기와 점막의 관능기간의 상호작용에 의해 점막 부착제로 유용하다고 공지하고 있으며, 또한 고분자내에 이온성 관능기를 함유하고 있는 경우에 팽윤도가 용액의 pH에 따라 변화하므로 자극감응적 특성에 의해 약물방출이 조절될 것으로 기대된다.

[0007] 하지만, 하이드로겔은 약한 기계적 강도 때문에 응용분야가 제한적이다(Gutowska A, Bark JS, Kwon IC, Bae YH, Cha Y, Kim SW, Squeezing hydrogels for controlled oral drug delivery. J Control Rel 1997, 48, 1418; Alvarez-Lorenzo C, Concheiro A, Reversible adsorption by a pH and temperature-sensitive acrylic hydrogel, J Control Rel 2002, 80, 24757; and Zhang XZ, Zhuo RX, Cui JZ, Zhang JT, A novel thermoresponsive drug delivery system with positive controlled release, Inter J Pharm 2002, 235, 4350). 따라서 가교제를 첨가하는 방법 또는 물리적 방법으로 하이드로겔의 기계적 강도를 강화시키는 방법이 연구되어져 왔다(N.A. Peppas, in: B.D. Ratner, A.S. Hoffman, F.J. Schoen, J.E. Lemons (Eds.), Biomaterials Science, An Introduction to Materials in Medicine, Academic, Toronto, 1996, p 62, and L.G. Wu, Y.T. Zhang, L.S. Cai, S.H. Hu, New Chem. Mater. 29 (2001)1821). 하지만 가교제를 첨가하는 방법은 많은 양의 가교제가 하이드로겔의 기계적 강도를 강화시켜주기는 하지만 팽윤도가 크게 감소하는 결과를 낳

았다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0008] 본 발명은 폴리비닐알콜/폴리아크릴산(PVA/PAAc)을 기본 구조로 하며, IPN구조를 가지는 하이드로겔에 TiO_2를 첨가하여 pH 자극에 따라 조절될 수 있는 지능형 제제, 오염방지 효과, 공기정화 효과, 수질정화 효과, 냄새 제거 효과 및 살균 효과를 낼 수 있는 하이드로겔을 제공하는 것에 그 목적이 있다.

[0009] 또한, 본 발명은 기계적 강도의 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, pH에 감응하는 하이드로겔에 TiO_2를 첨가하면 다른 무기물보다 하이드로겔의 약한 기계적 강도의 문제점을 해결할 수 있는 효과가 있음을 알 수 있었다. 더불어, 가교에 따라 발생하는 기계적 강도나 팽윤도 저하의 문제점을 해결하기 위해서 하이드로겔의 기계적 강도를 강화시키면서도 팽윤도가 유지될 뿐만 아니라 TiO_2의 특징을 그대로 이용할 수 있는 고성능 하이드로겔의 개발에 그 목적이 있다.

과제 해결수단

[0010] 본 발명은 고성능 pH 감응형 하이드로겔을 제조하는 방법으로서,

[0011] 상기 단계 (1) 내지 (3)에 있어서, 폴리머전구체와 pH 감응성 전구체는 1 : 0.1~5의 중량비로서 전체 조성물에 대하여 5~60 중량%, 상기 가교제로서 폴리머전구체의 가교제와 pH 감응성 폴리머전구체의 가교제는 1 : 1~10의 중량비로 전체 조성물에 대하여 0.5~10 중량%, TiO_2는 전체 조성물에 대하여 0.2~5 중량% 및 개시제는 전체 조성물에 대하여 0.1~3 중량%이고, 나머지 성분이 용제인 고성능 pH 감응형 하이드로겔의 제조방법을 제공한다.

[0012] 상기 단계 (1)에 있어서, 폴리머전구체와 pH 감응성 전구체는 중량비로 1 : 0.1~5, 바람직하게는 1 : 1~3으로 하는 것이 좋다.

[0013] 상기 폴리머전구체는 기계적 강도를 높이기 위해서 폴리비닐알콜(polyvinyl alcohol)을 사용하는 것이 바람직하며, 중량평균분자량은 제한이 없지만, 좋게는 5,000 내지 200,000 정도로 하는 것이 적절하다.

[0014] 또한, pH 감응성 전구체는 pH에 따라 감응을 나타내는 고분자로써 pKa가 4 내지 5인 폴리아크릴산(polyacrylic acid)을 채택하는 것이 좋다. 상기 단계 (1)에서 투입되는 폴리아크릴산은 폴리아크릴산 고분자 또는 아크릴산 단본 발명은 서방성이 조절된 환경정화 효과 및 기계적 강도가 향상된 하이드로겔의 제조 방법을 제공하기 위한 것으로,

[0015] (1) pH 감응성 전구체, 용매 및 가교제를 포함하는 혼합물을 제조 단계;

[0016] (2) TiO_2 및 개시제를 상기 단계 (1)에서 제조된 혼합물에 혼합하는 단계; 및

[0017] (3) 상기 단계 (2)에서 제조된 혼합물을 중합 및 가교하는 단계;

[0018] 로 구성되는 고성능 pH 감응형 하이드로겔을 제조하는 방법을 제공한다.

[0019] 또한, 본 발명은 pH 감응성의 고성능 기계적 물성을 가지는 IPN 구조의 하이드로젤은,

[0020] (1) 폴리머전구체, pH 감응성 전구체, 용매 및 가교제를 포함하는 혼합물의 제조 단계;

[0021] (2) TiO_2 및 개시제를 상기 단계 (1)에서 제조된 혼합물에 혼합하는 단계; 및

[0022] (3) 상기 단계 (2)에서 제조된 혼합물을 중합 및 가교하는 단계;

[0023] 로 구성되는 고성능 pH 감응형 하이드로겔을 제조하는 방법을 제공한다.

[0024] 이하, 본 발명의 고성능 pH 감응형 하이드로겔의 제조방법을 상세히 설명한다.량체를 사용하고, 바람직하게는 아크릴산 단량체를 사용하도록 한다.

[0025] 본 발명은 상기 폴리머전구체와 pH 감응성 전구체를 IPN으로 제조되는 것을 특징으로 한다. 상기 단계 (1)에서 폴리머전구체와 pH 감응성 전구체간의 IPN 형태를 만들어 주기 위한 상기 2가지 가교제는 폴리비닐알콜의 가교

제와 아크릴산 단량체의 가교제가 사용되고, 본 발명에서는 폴리비닐알콜의 가교제와 아크릴산 단량체의 가교제가 1 : 1~10의 중량비, 바람직하게는 1 : 2~5의 중량비로 첨가하는 것이 좋다.

[0026] 상기 2가지 가교제의 예는, 폴리비닐알콜의 가교제로서 수용성 가교제인 글루타르알데히드(glutaraldehyde, GA)와 아크릴산 단량체의 가교제로서 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트(ethylene glycol dimethacrylate, EGDMA)를 사용할 수 있고, 이것들은 본 발명에서 목표로 하는 기계적 강도와 팽윤도를 유지하기에 바람직하다.

[0027] 상기 단계 (2)는 단계 (1)에서 제조된 혼합물과 TiO_2 및 개시제를 혼합한다.

[0028] 상기 TiO_2는 평균입경이 0.1 내지 2㎛, 바람직하게 0.1 내지 0.5㎛인 것을 사용하도록 한다. 개시제는 열 개시제로서, 예를 들면, potassium persulfate(KPS), 를 넣고 상온에서 10분 내지 1시간 동안 교반한 후 질소 기체를 통해 반응기 내 산소를 제거시킨 다음, 자유라디칼중합방법으로 온도를 상온 ~ 100℃ 범위에서 반응시키면 TiO_2를 포함하는 pH 감응형 하이드로겔을 얻게 된다. 본 발명에서 상기 교반이나 반응에 필요한 시간은 적절히 선택 가능하지만 통상적으로 10분 ~ 6시간의 범위에서 실시하는 것이 경제적인 면에서 바람직하다.

효 과

[0029] 본 발명에 의할 경우, 일반적으로 기계적 강도가 약한 하이드로겔에 높은 기계적 강도를 부여할 수 있고, TiO_2는 태양광이나 형광등의 자외선을 받으면 오염방지 효과, 공기정화 효과, 수질정화 효과, 살균 효과, 냄새 제거 효과를 낼 수 있으며 인체에도 무해하고 수용성이므로 하이드로겔에 함유시켜 광범위하게 사용할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0030] 이하, 본 발명을 하기의 실시예에 의거하여 좀 더 상세히 설명하고자 한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐 한정하지는 않는다.

[0031] [실시예 1] TiO_2를 포함하는 IPN 하이드로겔의 합성

[0032] 중량평균분자량 42,000의 폴리비닐알콜(98.5%) : 증류수의 무게비 1 : 9 가 되도록 혼합하여 10wt% 폴리비닐알콜 수용액을 제조하였다. 상기에서 제조된 폴리비닐알콜 수용액 100ml에 아크릴산(acrylic acid) 20ml을 혼합한 후, 글루타르알데히드 수용액(glutaraldehyde, 25wt% solution in water) 2ml, 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트(ethylene glycol dimethacrylate, EGDMA) 2ml을 혼합하여 하이드로겔 전구체 용액을 제조하였다.

[0033] 상기 하이드로겔 전구체를 포함한 혼합물에 평균입경 0.2㎛의 아나타제형 TiO_2 1g과 개시제인 KPS(potassium persulfate) 2.5wt% 수용액 20ml를 혼합 후, 상온에서 30분 동안 교반하였다. 질소 기체를 20분 동안 흘려주어 산소를 제거한 후, 2시간 동안 70℃로 교반하여 반응시킴으로써, pH 감응형 하이드로겔을 제조하였다.

[0034] 제조된 TiO_2 함유 pH 감응형 하이드로겔은 한 변의 길이가 0.5cm인 정육면체 형태로 자른 후, 수용액으로 충분히 세척한 뒤, 진공오븐 60℃에서 24시간 이상 충분히 건조시킨다.

[0035] 상기 제조된 TiO_2 함유 pH 감응형 하이드로겔은 주사전자현미경(SEM, scanning electron microscope)을 통하여 관찰하였고, 그 결과 도 1과 같이 하이드로겔에 TiO_2가 함유되어 있음을 확인할 수 있다.

[0036] 본 발명에서 사용한 아나타제형 TiO_2는 특성상 열적 변화에 의해 그 형태가 루타일(rutile) 형태로 변형되어 광촉매의 성능이 떨어질 수 있기 때문에 본 발명에 의해 제조된 하이드로겔에 함유된 TiO_2를 X-선회절분석기(X-ray diffraction)로 관찰하였고, 그 결과 도 2와 같이 광촉매의 특성을 갖는 아나타제형 TiO_2가 열적 변화에 의한 변형이 나타나지 않고 하이드로겔에 안정화되어 있음을 확인할 수 있다

[0037] [비교예 1]

[0038] 상기 실시예 1의 제조과정과 동일하게 하고, 하이드로겔 속에 TiO_2를 넣는 과정만을 생략한 방식으로 pH에 감응하는 하이드로겔을 제조하였다.

[0039] [평가]

[0040] 상기 실시예 1의 TiO_2를 함유한 하이드로겔과 비교예 1의 TiO_2를 함유하지 않은 하이드로겔의 기계적 강도와 팽윤도를 비교 평가하였다.

[0041] 또한 pH 변화에 따라, 실시예 1에서 제조된 TiO_2를 함유한 하이드로겔의 팽윤도 변화 양상과 TiO_2에 의한 염료 분해 정도를 평가하였다.

[0042] [평가 방법 1] 기계적 강도와 팽윤도 평가

[0043] * 기계적 강도 평가

[0044] 상기 실시예 1과 비교예 1에 의해 제조된 하이드로겔을 각각 실온에서 증류수에 2일 동안 침지시켜 팽윤된 상태로 만든 후, 지름 10㎜, 두께 5㎜의 원통형 모양의 크기로 잘라 사용하였다. 측정은 인스트론테스터(Instron tester model 1122 (Instron Corporation))를 사용하였다. 상대습도 50%, 25℃에서 측정하였으며, 전체크기 2.0 KN의 로드셀을 가지고 측정하였다.

[0045] 그 결과, 도 3을 통해 상기 실시예 1의 TiO_2를 함유한 하이드로겔의 기계적 강도가 비교예 1의 TiO_2를 담지시키지 않은 하이드로겔에 비해 2.5배 이상 우수함을 확인할 수 있다.

[0046] * 팽윤도 평가

[0047] 상기 실시예 1과 비교예 1에 의해 제조된 하이드로겔을 각각 실온에서 pH가 10인 수용액에 침지시키고 시간에 따른 하이드로겔의 팽윤도를 측정하였으며, 그 결과는 도 4에 나타내었다.

[0048] 도 4에서 확인할 수 있듯이, TiO_2를 함유한 하이드로겔과 TiO_2를 함유하지 않은 하이드로겔의 팽윤도가 비슷하게 측정되었다. 즉, 공지 기술에서는 기계적 강도가 증가할수록 팽윤도가 감소하는 문제점을 갖고 있었으나, 본 발명에 의한 하이드로겔은 공지 기술과 비교하여 기계적 강도가 증가함과 동시에 팽윤도는 유지됨을 알 수 있다.

[0049] * pH에 따른 팽윤도 평가

[0050] 각각 세 개의 비커에 수용액 30ml를 담고, 각각 pH를 2, 7 및 10이 되도록 제조한 다음, 여기에 상기 실시예 1에서 제조된 하이드로겔 1g을 담그고 시간이 경과함에 따라 팽윤도의 변화 모습을 관찰하였다.

[0051] 그 결과, 도 5와 같이 pH가 증가함에 따라 팽윤도가 증가하고, 즉 하이드로겔이 pH 변화에 따라 감응함을 확인할 수 있다.

[0052] [평가 방법 2] pH 변화에 따른 TiO_2의 염료 분해 정도 평가

[0053] 각각 세 개의 비커에 수용액 30ml를 담고, 각각 pH를 2, 7 및 10이 되도록 제조하며, 쿠마시브릴언트블루 R-250(coomassie brilliant blue R-250) 염기성 염료를 10ppm이 되게끔 용해시킨 다음, 여기에 상기 실시예 1에서 제조된 하이드로겔 1g을 담근다. 초기 염료를 채취하여 각 시료 속 염료의 흡광도를 UV 측정기로 측정하고, 시간이 경과함에 따라 각 시료 속 염료의 흡광도를 측정하여 TiO_2에 의한 염료 분해 정도를 관찰하였다. 그 결과는 도 6에 나타내었다.

[0054] 도 6은 염료 분해 실험 데이터를 나타낸 것이다. pH가 2보다 10으로 갈수록 더 많은 염료가 빠른 시간 안에 분해되는 것을 확인할 수 있는데, 이는 하이드로겔의 고분자 사슬간의 카르복실 그룹의 이온반발력에 의해 pH가 높아질수록 고분자 사슬 간 간격이 넓어졌기 때문이다. 고분자 사슬 간 간격이 넓어질수록 하이드로겔 안에 들어있는 TiO_2에 도달하는 빛의 양이 증가되기 때문에 분해능이 더욱 증가되는 것이다.

도면의 간단한 설명

[0055] 도 1은 실시예 1에 의해 TiO_2를 함유한 하이드로겔의 SEM 사진을 나타낸 결과이고,

[0056] 도 2는 하이드로겔에 함유된 TiO_2의 XRD 분석을 나타낸 결과이며,

[0057] 도 3은 TiO_2를 함유하기 전(Hydrogel)과 후(TiO_2 containing Hydrogel)의 하이드로겔의 기계적 강도를 비교한 실험 결과이며,

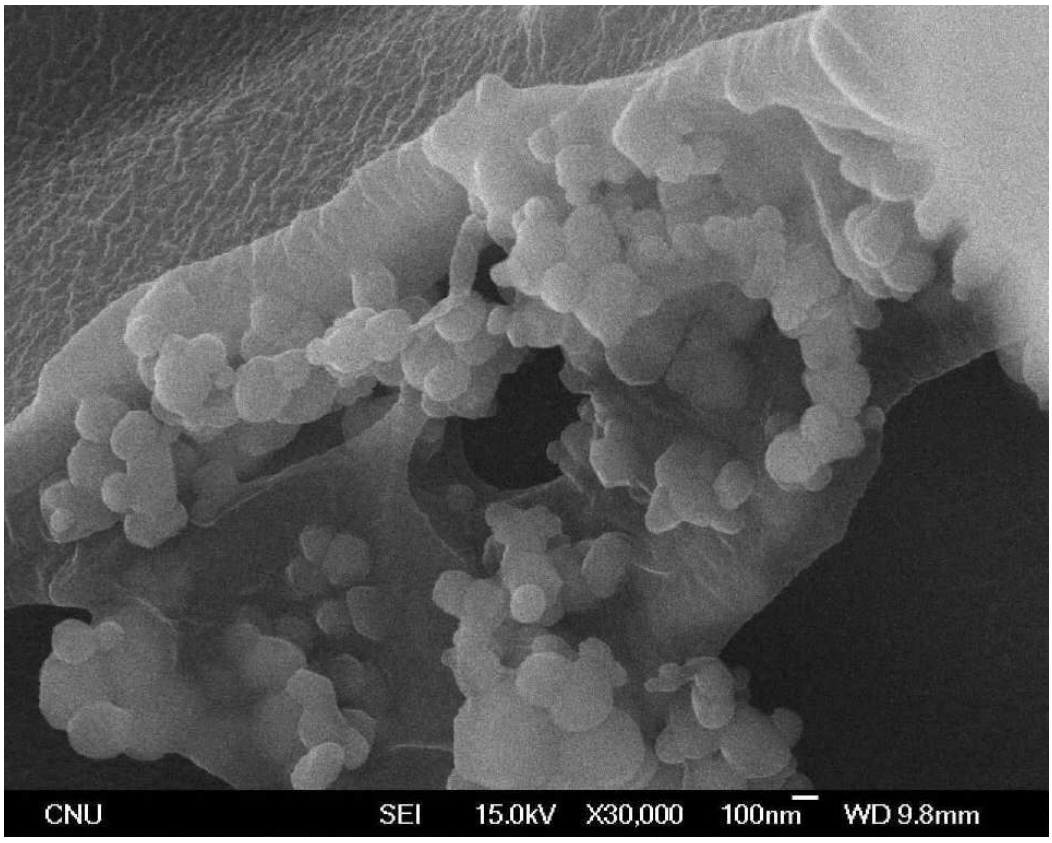
[0058] 도 4는 TiO_2를 함유하기 전(Hydrogel)과 후(TiO_2 containing Hydrogel)의 팽윤도를 측정한 결과이며,

[0059] 도 5는 TiO_2를 함유한 하이드로겔의 pH에 따른 팽윤도를 측정한 결과이며,

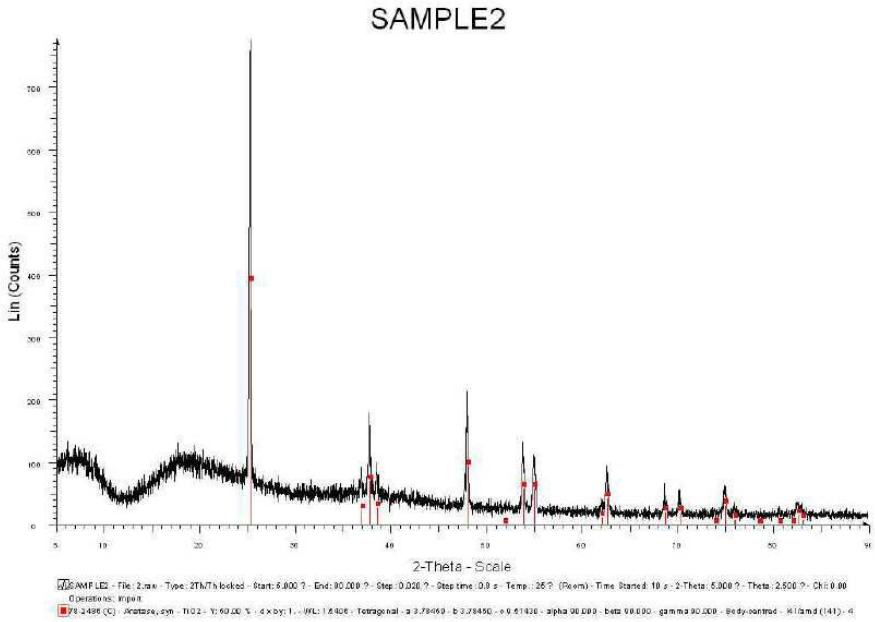
[0060] 도 6은 TiO_2를 함유한 하이드로겔의 pH에 따른 염료 분해 실험 데이터 결과를 나타낸 것이다.

도면

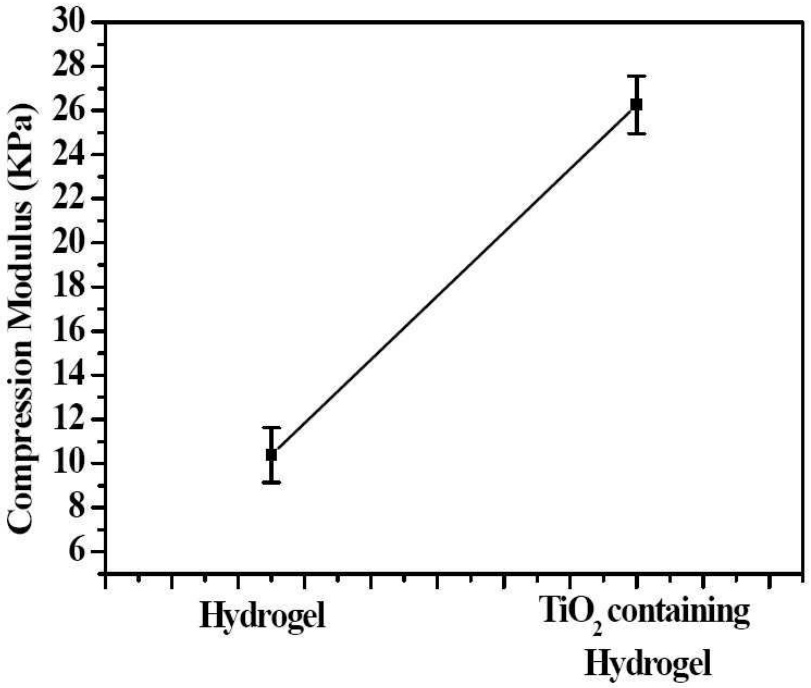
도면1



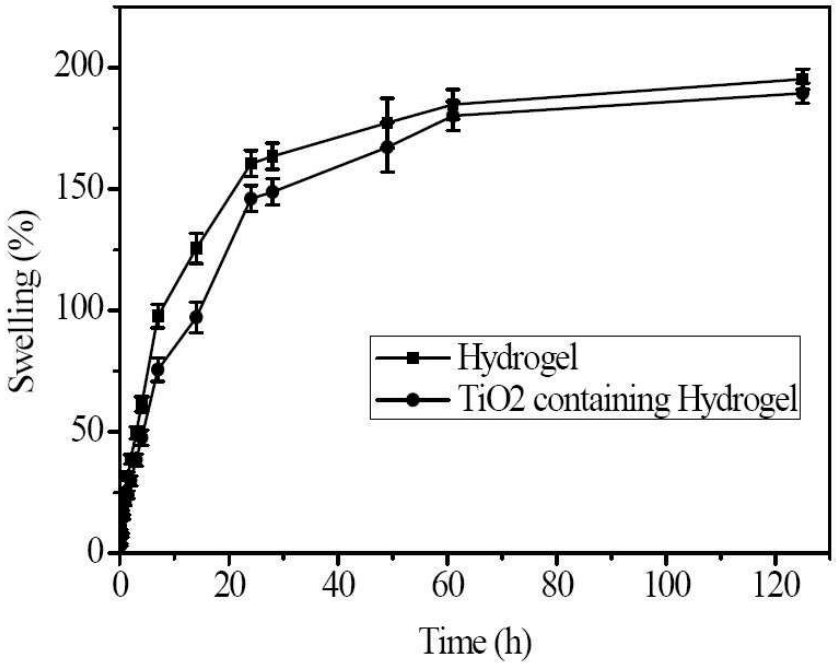
도면2


SAMPLE2
Lin (Counts)
2-Theta - Scale

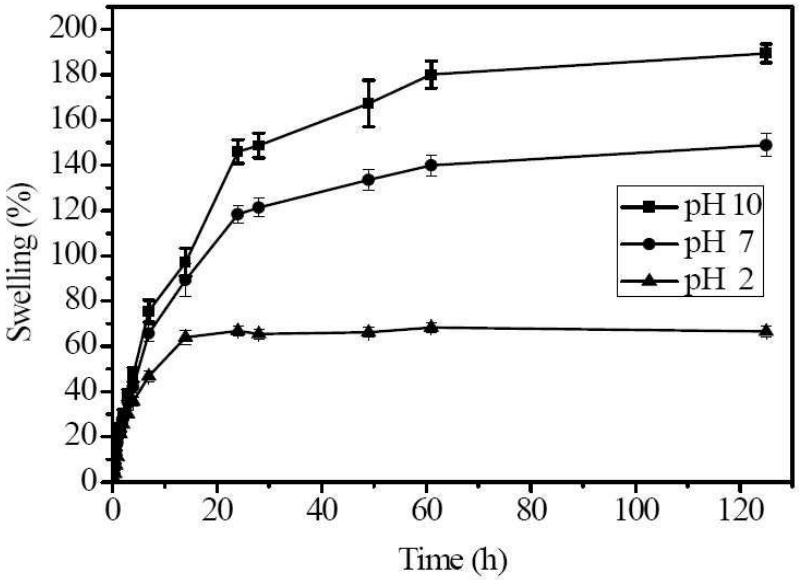
도면3


Compression Modulus (KPa)
30
28
26
24
22
20
18
16
14
12
10
8
6
Hydrogel
TiO2 containing
Hydrogel

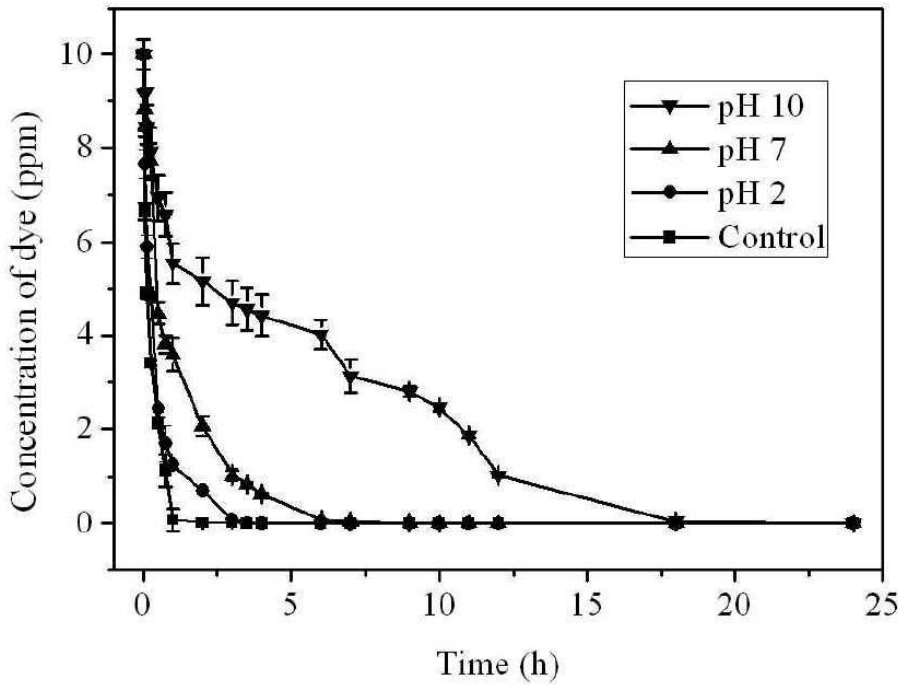
도면4


Swelling (%)
Time (h)
Hydrogel
TiO2 containing Hydrogel
0
50
100
150
200
0
20
40
60
80
100
120

도면5


Swelling (%)
Time (h)
pH 10
pH 7
pH 2
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200
0
20
40
60
80
100
120

도면6


Concentration of dye (ppm)
Time (h)
pH 10
pH 7
pH 2
Control
0
2
4
6
8
10
0
5
10
15
20
25