

## 졸-겔법에 의한 키토산의 겔화

김 태 영 · 이 동 일\* · 문 희\*\* · 양 재 호

전남대학교 화학공학과, \*전남대학교 환경공학과, \*\*전남대학교 공업화학과  
(1998년 1월 13일 접수, 1998년 3월 3일 채택)

### Gelation of Chitosan by Sol-Gel Method

Tae-Young Kim, Dong Il Lee\*, Hee Moon\*\*, and Jai-Ho Yang

Dept. of Chem. Eng., \*Dept. of Envi. Eng., \*\*Dept. of Chem. Tech., Chonnam Nat'l Univ., Kwangju 500-757, Korea  
(Received January 13, 1998, Accepted March 3, 1998)

**요 약 :** 분자량이 서로 다른 키토산을 제조하여 분자량의 변화에 따른 키토산 졸의 겔화 특성을 겔화제의 농도와 온도에 대해 조사하였다. 본 연구에 사용한 키토산의 평균 분자량은 각각  $2.0 \times 10^5$ ,  $5.2 \times 10^5$ ,  $8.2 \times 10^5$ 이며, 탈아세틸화도는 약 85%이었다. 겔화제로 NaOH를 사용하였으며 겔화현상을 설명하기 위하여 간단한 확산모델을 이용하였다. 겔화제의 농도와 온도 그리고 키토산 분자량이 증가할수록 키토산 겔 내부에서 겔화제의 확산계수는 증가했다.

**Abstract :** The gelation characteristics of chitosan of different molecular weight were investigated in terms of concentration and temperature of alkali aqueous solution. The average molecular weights and the degrees of deacetylation of the chitosan used were  $2.0 \times 10^5$ ,  $5.2 \times 10^5$ ,  $8.2 \times 10^5$  and 85%, respectively. Sodium hydroxide solution was used as a gelation agent. A simple diffusion model was applied to study the gelation rate. The diffusion coefficients of the gelation agent in the chitosan gel increased with increasing its concentration, temperature of the casting solution, and molecular weight of the chitosan.

## 1. 서 론

셀룰로스와 키틴은 지구상에서 가장 흔한 천연 물질중의 하나이다. 셀룰로스는 주로 목재에서 얻어지고, 키틴은 갑각류나 곤충의 껍질, 연체동물의 기관, 균류의 세포벽, 식물세포의 벽 등에 존재하며, 껍질질의 70%, 곤충류의 껍질질의 30~60%를 이루고 있는 당질 고분자로서 그 양은 연간 수십억톤으로 추정될 정도로 매우 방대하다.

키틴(poly[ $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)-2-acetamido-2-deoxy-D-glucopyranose])은 자연계에 존재하는 polysaccharide 중에서 가장 풍부한 amino-polysaccharide이다. 키토산(poly[ $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)-2-amino-2-deoxy-D-glucopyranose])은 키틴을 부분적으로 탈아세틸화한 것으로 N-acetyl-D-glucosamine과 D-glucosamine의 임의의 형태인 공중합체이다. 키틴의 탈아세틸화 유도체인 키토산은 구조적으로 셀룰로오스와 유사한 점이 많다. 키틴이 셀룰로오스의 glucose 잔기중 C<sub>2</sub> 위치의 수산기가 acetamide기로 치환된 구조를 이루고 있는 반면, 키토산은 C<sub>2</sub> 위치에 amino기가 결합되어 있는데 이 활성 아미노기는 화학적 고분자 반응을 통한 다양한 응용이 예상되고 있다. 갑각류의 껍질로부터 얻어지는 키틴/키토산은 최근 들어 자체의 무독성, 무공해성, 생분해성, 그리고 생체 적합성 등의 특성 때문에 모든 산업분야에 응용되고 되고 있을 뿐만 아니라 겔을 제조하여 생체 chromatography, 효소고정화제, 금속이온 분리 등의 이용에 대해 많은 연구가 진행되고 있다[1~3].

졸이 겔로 변화되는 조건으로는 용매의 형태, 용액 내에서 고분자의 농도, 고분자와 용매 사이의 친화도, 그리고 온도 등이 있으며, 겔화가 시작되면 용액에서 상이 분리되어 불용의 반응계를 이

루게 되며 따라서 겔화된 고분자에 결합되어 있는 반응기들은 자유롭게 확산할 수 없게 되며 단지 저분자량의 분자들만이 겔 구조 속으로 확산해 들어간다. 일반적으로 겔화란 졸이 겔로 변화하는 현상을 일컫는데, 보통 매우 큰 분자인 고분자 입자가 무질서하고 서로 엉킨 구조로 결합하여 혼합물에 강도를 주는 졸의 특별한 형태를 말한다. 키토산은 약산 용액 내에서 colloid 상태로 존재하며, 알칼리 용액을 가해 pH를 높여 겔화를 일으킨다. 본 연구에서는 탈아세틸화도가 비슷하고 분자량이 서로 다른 키토산 졸이 겔화에 영향을 미치는 겔화제의 농도와 온도에 따른 확산계수의 변화 등을 고찰하여 키토산 비드 제조시 필요한 자료를 제공하고자 한다.

## 2. 이 론

키토산 colloid 용액의 겔화과정을 알아보기 위해, 본 연구에서 사용된 계는 Fig. 1과 같은 원통형 모세관 내에 키토산 colloid 용액을 채우고, 이것을 충분히 교반되고 있는 알칼리 용액에 넣어서 겔화제인 알칼리 분자가 모세관 내부의 colloid용액 안으로 진행하는 x방향 물질확산 속도를 측정할 수 있도록 했다. Fig. 1과 같은 확산계에 대해,  $x=0$ 에서  $x=\infty$ 까지의 반무한 매개체내에서 비정상 상태 확산에 대하여 고려하면[4], 겔화가 진행되는 거리를 x라 할 때 겔화제인 알칼리의 물질전달 방정식은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1)$$

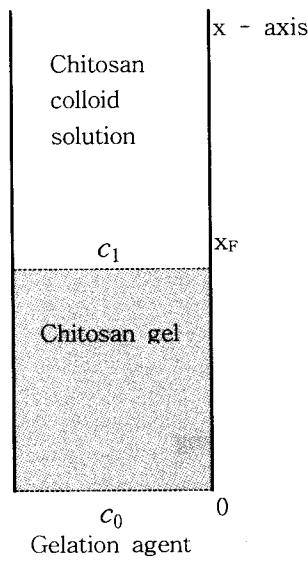


Fig. 1. Schematic diagram of diffusion model.

I. C.  $c = 0$  at  $t = 0$  (2)

B.C.'s  $c = c_0$  at  $x = 0$  (3)

$c = 0$  at  $x = \infty$  (4)

상기 경계조건을 대입하여 (1)식을 풀면 최종 해는 (5)식과 같이 구해진다.

$$\frac{c(x,t)}{c_0} = \text{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (5)$$

따라서 임의의 농도  $c_1$ 에서 겔화가 진행된다면 겔화의 길이  $x_F$ 는 다음과 같이 구하여 진다.

$$\frac{c_1}{c_0} = \text{erfc}\left(\frac{x_F}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (6)$$

본 연구에서는  $c_1$ 을 산-염기 적정법에 의해 결정했으며, 시간에 따라 측정된 겔화 길이와 (6)식을 이용하여 확산계수를 구할 수 있었다.

3. 실험

키틴을 40 wt% NaOH 수용액에서 반응시간과 온도를 달리하여 각각의 분자량이 다른 탈아세틸화 유도체인 키토산을 제조하였고, 이를 pH가 7.0이 될 때까지 증류수로 충분히 세척, 건조한 후에 2 wt% 초산 수용액에 용해시켜 colloid형인 키토산 용액을 만들었다. 이와 같이 제조한 키토산 용액을 모세관에 넣고, 이 모세관을 충분히 교반되고 있는 알칼리 수용액에 넣어 겔화제의 농도와 온도, 그리고 키토산 분자량에 따른 겔화현상을 관찰하였다. 모세관은 W. Germany Witeg사에서 제작한, 내경 1.2mm, 외경 1.6mm, 길이 75mm인 것을 사용했다. 키토산 용액의 겔화는 그 경계면이 확실하게 구별되어 겔화길이  $x_F$ 를 시간에 따라 구할 수 있었다.

3.1. 키토산의 평균 분자량 결정

본 실험에서는 키토산 분자량을 측정하기 위해 Ostwald 점도계

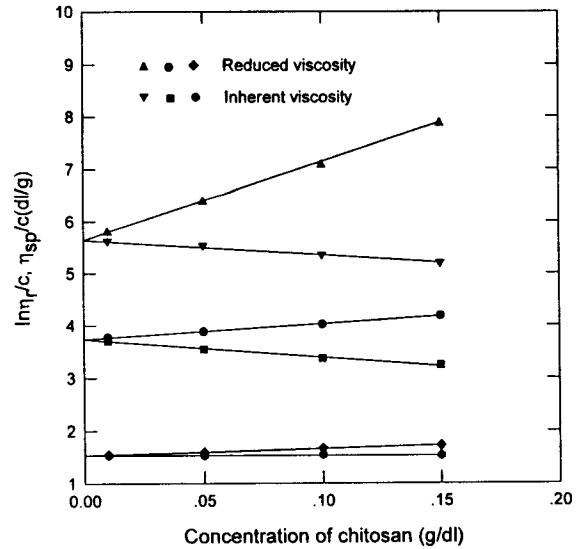


Fig. 2. Intrinsic viscosity of chitosan sample dissolved in 2wt% acetic acid.

를 이용하여 용매로서 0.1 M acetic acid/0.2 M NaCl의 용액을 제조해 25°C에서 다음의 식에 따라 평균 분자량을 계산하였다

$$[\eta] = K \cdot M_w^\alpha \quad (7)$$

여기서,  $K$ 는  $1.81 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $\alpha$ 는 0.93이다[5].

고유점도는 Huggins와 Kraemer의 방법에 의하여 Fig. 2에서와 같이 농도 0으로 외삽하여 구한다. 이 그림에서  $\eta_{sp}$ 는 비점도(Huggins),  $\eta_r$ 은 상대점도(Kraemer)를 나타낸다. 본 실험에 사용된 키토산에 대해 측정된 결과는 Fig. 2에서와 같이 고유점도 값은 각각 1.54 dl/g, 3.72 dl/g, 5.7 dl/g이었고, 이 고유점도 값을 Mark-Houwink 식에 적용하여 구한 시료의 평균 분자량은 각각  $2.0 \times 10^5$ ,  $5.2 \times 10^5$ ,  $8.2 \times 10^5$ 이었다.

3.2. 실험방법

키토산 분자량에 따른 키토산 colloid 용액의 겔화공정을 고찰하기 위해 겔화제의 농도와 온도 따라 다음과 같이 실험했다. 2 wt% 초산 수용액에 평균 분자량이  $2.0 \times 10^5$ 인 키토산을 8 wt%,  $5.2 \times 10^5$ 인 키토산을 5 wt%,  $8.2 \times 10^5$ 인 키토산을 2 wt%을 용해시켜 분자량과 농도가 다른 키토산 Colloid 용액을 제조한 후 주사기를 이용하여 모세관에 주입한 다음 항온조를 이용해 온도를 25°C로 유지하고 잘 교반되고 있는 겔화제의 농도를 1N, 2N, 3N, 5N로 변화시키면서 시간에 따른 키토산 겔의 성장 길이를 측정하였으며, 또한 평균분자량과 농도가 다른 키토산 colloid 용액을 2N 겔화제에서 온도를 5°C, 15°C, 25°C, 35°C로 변화시키면서 시간에 따른 성장하는 키토산 겔의 길이를 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

분자량의 변화에 따른 키토산 colloid 용액의 겔화 특성을 조사하기 위해, 겔화제의 농도와 온도의 변화가 키토산 용액의 겔화공정에 미치는 영향을 고찰하였다.

Fig. 3은 겔화제인 NaOH의 농도와 온도를 2N, 15°C로 일정하게 유지하고, 물질전달 저항을 무시할 수 있을 정도의 잘 교반되고 있는 겔화제에서 키토산 분자량의 변화에 따른 키토산 졸의 겔화

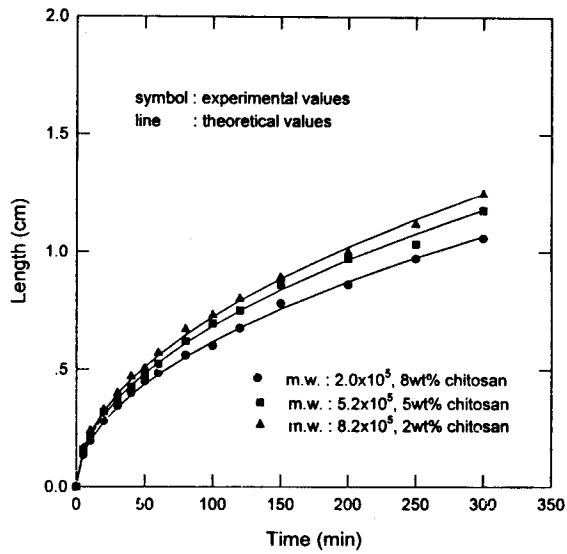


Fig. 3. Comparison of theoretical and experimental gelation length as a function of time and m.w. of chitosan. (2N NaOH, 15°C)

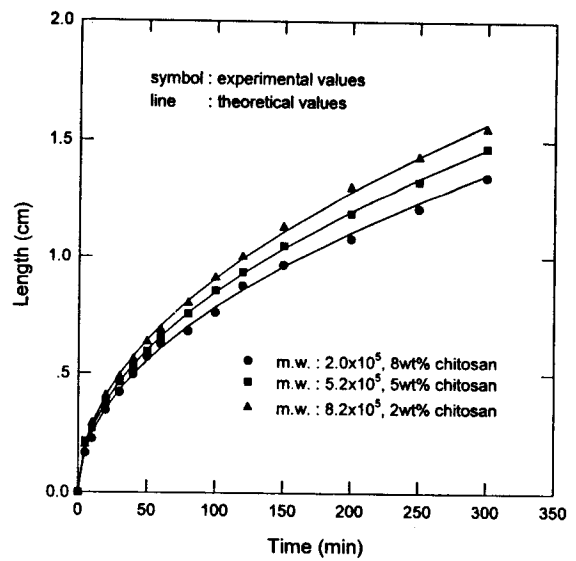


Fig. 5. Comparison of theoretical and experimental gelation length as a function of time and m.w. of chitosan. (2N NaOH, 35°C)

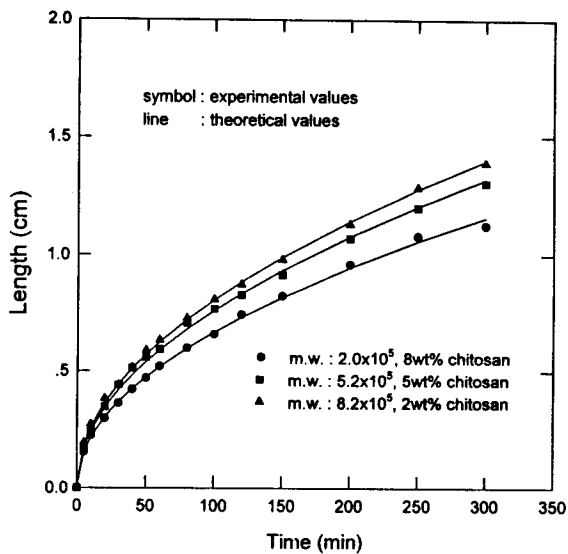


Fig. 4. Comparison of theoretical and experimental gelation length as a function of time and m.w. of chitosan. (2N NaOH, 25°C)

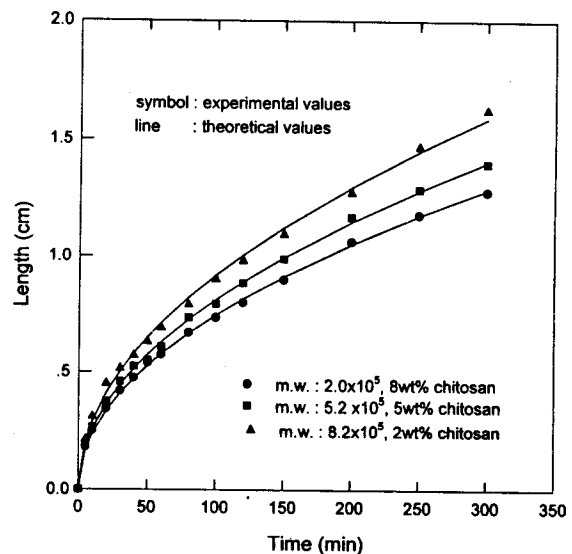


Fig. 6. Comparison of theoretical and experimental gelation length as a function of time and m.w. of chitosan. (3N NaOH, 25°C)

과정을 실험치와 확산모델을 이용한 이론치를 비교하여 나타낸 그림이다. 같은 시간대에서 키토산의 분자량이 증가함에 따라 겔화된 층의 길이가 증가함을 보여주고 있는데, 이는 키토산 분자량이 적을수록 키토산 분자 사슬의 감소로 겔화제와 키토산 용액간의 반응속도가 낮아져 겔화제의 이동량이 적어지지만 키토산 분자량이 크면 클수록 키토산 분자사슬의 증가로 겔화제와 키토산 용액간의 반응속도가 증가하여 겔화제의 이동량이 증가하기 때문으로 보인다.

Fig. 4는 겔화제인 NaOH의 농도와 온도를 2N, 25°C로 일정하게 유지하고 시간의 변화에 따른 키토산 졸의 겔화 길이를 나타낸 그림으로 시간과 키토산 분자량이 증가할수록 키토산 겔의 길이도 증가함을 알 수 있었다.

Fig. 5는 각각 분자량이 다른 키토산 colloid 용액으로 채워진 모

세판에서 겔화제인 NaOH의 농도와 온도를 2N, 35°C로 유지하면서 키토산 겔의 길이를 실험치와 이론치를 비교한 그림으로 실험치와 확산모델을 이용한 이론치와 잘 일치함을 보여주고 있다. 성장하는 키토산 겔의 길이는 키토산 분자량이 증가할수록 겔화된 길이도 증가함을 알 수 있었다. Fig. 3~5로부터 키토산 분자량과 겔화제인 NaOH의 온도가 증가할수록 키토산 겔화가 빠르게 진행됨을 고찰할 수 있었는데, 이는 키토산 분자량이 클수록 겔화제의 이동량이 증가하기 때문이며 또한 겔화제의 온도가 증가함으로써 키토산 분자 사슬 구조의 유연성과 사슬 이동이 증가하여 확산과정의 활성화 에너지가 낮아져 겔화제의 이동량이 증가하기 때문으로 생각된다.

Fig. 6~7은 온도를 25°C로 유지하면서 겔화제의 농도를 각각 3N,

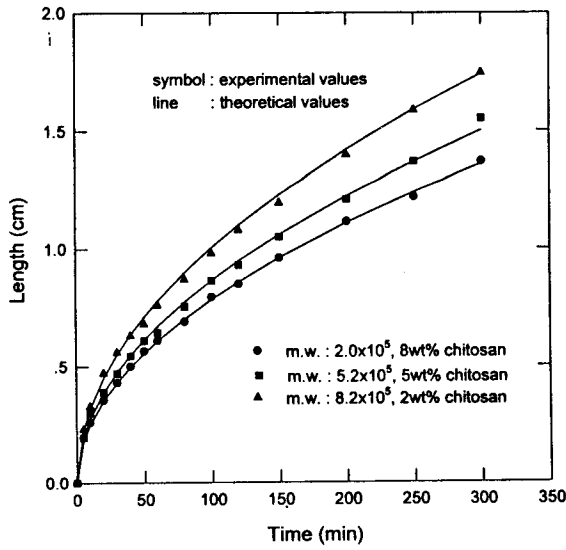


Fig. 7. Comparison of theoretical and experimental gelation length as a function of time and m.w. of chitosan. (5N NaOH, 25°C)

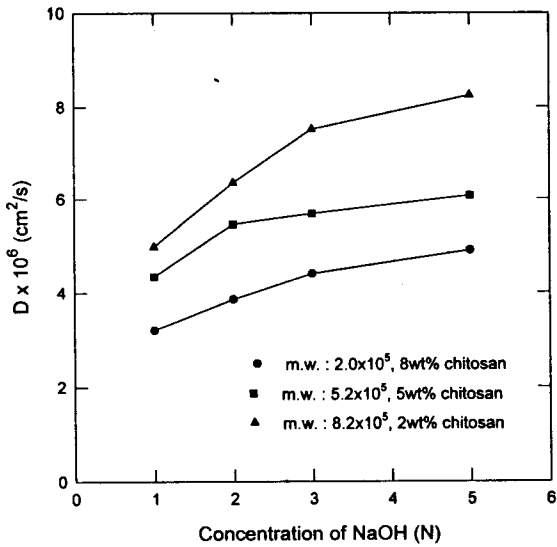


Fig. 8. Variation of diffusion coefficients with concentration of casting solution at 25°C

5N로 변화시키면서 키토산 분자량에 따른 키토산 colloidal 용액의 겔화 길이를 실험치와 이론치를 비교한 그림으로 키토산 분자량과 겔화제의 농도가 증가할수록 겔화된 길이가 증가함을 나타내고 있다. 이는 키토산의 분자량과 겔화제의 농도가 증가함에 따라 추진력인 농도 차가 증가하기 때문으로, 당연한 결과라고 생각된다.

Fig. 8은 서로 다른 키토산 분자량에 대하여 겔화제의 온도를 25°C로 일정하게 하고 겔화제 농도의 변화에 따른 키토산 겔의 확산계수의 변화를 나타낸 그림으로 키토산 분자량이 클수록, 겔화제의 농도가 증가할수록 확산계수도 증가함을 알 수 있었다.

Fig. 9는 겔화제를 2N로 일정하게 유지하고 각각의 분자량이 다른 키토산 colloid 용액을 온도의 변화에 따른 확산 활성화에너지(E)를 구하기 위한 그림으로 Arrhenius plot의 기울기로부터 확산 활성화에너지(E)를 구할 수 있었으며, 분자량이 증가할수록 확산

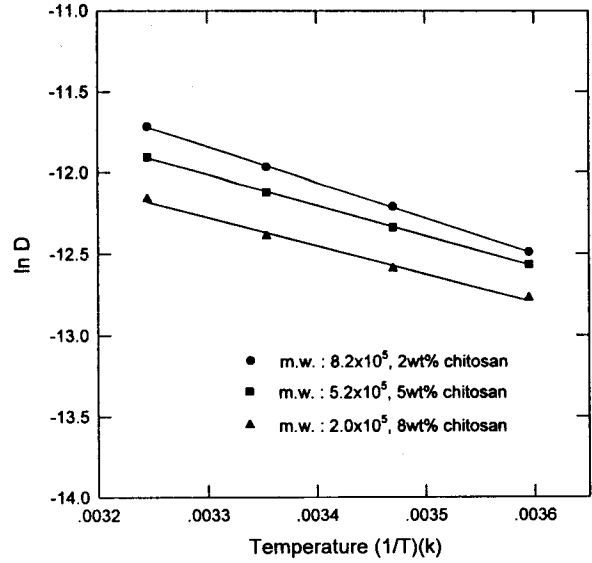


Fig. 9. Arrhenius plot for variation of m.w. of chitosan. (2N NaOH)

Table 1. Variation of Diffusion Coefficients in Chitosan Gel depending on the Temperature. (m.w.: 2x10<sup>5</sup>, 8 wt% chitosan, 2N NaOH, C<sub>0</sub> = 0.08 g/cm<sup>3</sup>)

Temperature (°C)	C <sub>1</sub> × 10 <sup>4</sup> (g/cm <sup>3</sup> )	Diffusion coefficient D × 10 <sup>6</sup> (cm <sup>2</sup> /s)	Activation energy E (Kcal/g · mole)
5	1.05	2.83	3.35
15	1.27	3.41	
25	1.39	4.12	
35	1.69	5.22	

Table 2. Variation of Diffusion Coefficients in Chitosan Gel depending on the Temperature. (m.w.: 5.2x10<sup>5</sup>, 5 wt% chitosan, 2N NaOH, C<sub>0</sub> = 0.08 g/cm<sup>3</sup>)

Temperature (°C)	C <sub>1</sub> × 10 <sup>4</sup> (g/cm <sup>3</sup> )	Diffusion coefficient D × 10 <sup>6</sup> (cm <sup>2</sup> /s)	Activation energy E (Kcal/g · mole)
5	1.77	3.49	3.74
15	1.93	4.25	
25	2.28	5.45	
35	2.32	6.75	

활성화에너지(E)도 증가함을 알 수 있었다. 각각의 키토산 분자량에 대한 확산 활성화에너지(E)를 Table 1~3에 정리하였다. 또한 겔화제의 온도가 증가할수록 확산계수도 증가함을 알 수 있었다. 이들 데이터들은 키토산 분자량에 따른 겔화제의 농도와 온도에 따라서 키토산 비드 제조시 기초자료로 활용할 수 있을 것으로 예상된다.

Fig. 10은 겔화제의 농도와 온도를 2N, 25°C로 일정하게 하고 시간이 300분일 때 성장하는 키토산 겔의 길이에 따른 농도변화률식 (5)을 이용하여 이론적으로 예측한 그림으로 키토산 분자량이 증가할수록 농도(C/C<sub>0</sub>)가 증가함을 보여주고 있다.

Table 3. Variation of Diffusion Coefficients in Chitosan Gel Depending on the Temperature. (m.w.:  $8.2 \times 10^5$ , 2wt% chitosan, 2N NaOH,  $C_0 = 0.08 \text{ g/cm}^3$ )

Temperature (°C)	$C_1 \times 10^4$ (g/cm <sup>3</sup> )	Diffusion coefficient $D \times 10^6$ (cm <sup>2</sup> /s)	Activation energy E (Kcal/g · mole)
5	2.36	3.77	4.35
15	2.50	4.98	
25	2.77	6.35	
35	2.98	8.15	

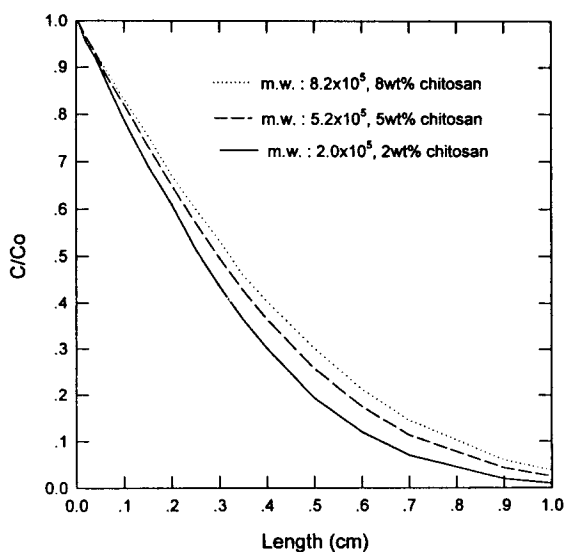


Fig. 10. Concentration profiles in chitosan gel with the variation of m.w. of chitosan. (2N NaOH, 25°C, 300 min)

### 5. 결 론

키토산의 분자량과 겔화제의 농도와 온도의 변화에 따른 키토산 졸의 겔화 특성을 조사하기 위해 간단한 모델을 사용하여 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 졸-겔법에 의한 키토산 겔화는 겔화제의 농도와 온도 의존성을 알 수 있었다.

2) 키토산 겔 내부에서 확산계수는 키토산 분자량이 클수록 그리고 겔화제의 농도와 온도가 증가함에 따라 증가했다.

3) Arrhenious plot로부터 확산 활성화에너지를 구할 수 있었다.

4) 분자량에 따른 키토산 colloid 용액의 겔화를 겔화제의 농도와 온도에 따라서 시간의 함수로 구할 수 있었다.

5) 성장하는 키토산 겔의 길이에 따른 농도변화는 키토산의 분자량과 겔화제의 농도와 온도의 변화에 대하여 이론적으로 예측할 수 있었다.

### 사 용 기 호

- $\alpha$  ; constant for determining  $\eta$  [-]
- $c$  ; concentration of gelation agent [g/cm<sup>3</sup>]
- $c_0$  ; concentration of gelation agent at  $x=0$  [g/cm<sup>3</sup>]
- $c_1$  ; concentration of gelation agent at  $x=x_f$  [g/cm<sup>3</sup>]
- $D$  ; diffusion coefficient of gelation agent [cm<sup>2</sup>/s]
- $E$  ; activation energy of diffusion [cal/g · mole]
- $K$  ; constant for determining  $\eta$  [-]
- $M_w$  ; average molecular weight of polymer [g/g · mol]
- $t$  ; time [s]
- $x$  ; distance [cm]
- $x_f$  ; length of growing gel [cm]

### 그리이스 문자

- $[\eta]$  ; intrinsic viscosity [dl/g]
- $\eta_r$  ; relative viscosity(Kraemer) [-]
- $\eta_{sp}$  ; specific viscosity(Huggins) [-]

### 참 고 문 헌

1. G. A. F. Roberts, "Chitin Chemistry", 1, 1, Macmillan Press LTD, London (1992).
2. R. A. A. Muzarelli, "Chitin", Pergamon Press, Oxford (1977).
3. G. L. Roberts and T. y. Hsien, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32** (1993).
4. C. J. Geankoplis "Mass Transport Phenomena", 21, Holt Rinehart and Winston, NewYork (1972).
5. G. A. F Roberts and G. M. Ghobad, *Macromol. Chem.*, **189**, 195(1988).