

## 전해질 첨가에 따른 키토산/Sodium Dodecyl Sulfate 상호작용의 변화\*

배현숙 · 강인숙  
창원대학교 의류학과

### The Change of Interactions of Chitosan/Sodium Dodecyl Sulfate in the Presence of Electrolytes

Hyun-Sook Bae · In-Sook Kang

Dept. of Clothing & Textiles, Changwon National University  
(2002. 12. 5. 접수)

#### Abstract

The change of interactions of anionic surfactants, sodium dodecyl sulfate(SDS) and sodium tetradecyl sulfate(STS) in the presence of electrolytes, to the chitosan-based polyelectrolyte(sol'n and gel phase) were studied. The chitosan gel used in this study were crosslinked with epichlorohydrin(ECH). Binding isotherms were determined by potentiometric technique using a surfactant ion selective solid-state electrode and the results were represented by using the sequence generating function(SGF) method. The results of binding isotherm were shown comparatively high cooperativity. The addition of electrolytes in the chitosan/SDS system resulted in a shift of the binding to higher free surfactant concentration because of screen effect by the electrolytes. Degree of binding of chitosan gel was higher than that of chitosan sol'n. And also a conformational phase transition of the chitosan gel in the presence of electrolytes has been investigated.

**Key words:** chitosan, sodium dodecyl sulfate, electrolyte, degree of binding; 키토산, 황산 도데실 나트륨, 전해질, 결합도

#### I. 서 론

계면활성제가 고분자 전해질에 미셀같은 응집을 형성하므로써 이루어지는 고분자 전해질/계면활성제 간의 결합은 계면활성제 응집에 대한 소수성 효과 및 정전기적 효과에 대한 정보를 제공해 준다(Malovikova et al., 1984). 이 때 고분자 전해질과 이온성 계면활성제가 서로 반대하전을 띠는 경우의 결합은 협동성이 매우 큰 편이다(Bae & Hudson, 1997; Wei &

Hudson, 1995). 협동성이란 계면활성제의 농도 증가에 비해 고분자 전해질과 계면활성제간의 결합이 더 많이 일어나는 것으로 인접한 결합 계면활성제 분자들간의 소수성 상호작용 효과(Hayakawa & Kwak, 1982)와 다가 하전의 중성화, 고분자의 형태변화 등에 기인한다(Wei & Hudson, 1995). 그리고 이와같은 거동은 직선상의 생체고분자에 의한 acridine orange와 proflavine같은 염료의 결합과 비슷한 것이다(Schwarz et al, 1970).

고분자 전해질과 계면활성제와의 상호작용은 복잡한 결합거동을 나타내며, 이것은 고분자 전해질과 계면활성제의 성질에 따라 차이를 보이고 메카니즘도

\*이 논문은 2002년도 창원대학교 연구비에 의하여 연구되었음

다르다(Robb, 1981). 고분자 전해질 복합체는 1960년대 Michaels 등(1961)의 연구를 바탕으로 하여 여러 산업계에서 용해도나 유동성의 적정선을 찾기위해 혹은 콜로이드 안정성의 유지 등을 위해 이용되며, 특히 의료용 생체고분자, 의약품, 식품, 화장품, 섬유 등의 분야에서 응용되어 왔다(Hayakawa & Kwak, 1981). 그런데 그동안 이루어진 연구들은 주로 단일 성분을 가지는 고분자 전해질 복합체에 관한 것이 대부분이므로 이성분으로 구성된 고분자 전해질과 계면활성제 특성에 따른 결합거동에 관한 구체적인 연구는 미흡한 실정이다.

키토산은 2-acetamido-2-deoxy- $\beta$ -D-glucopyranose (GlcNAc)와 2-amino-2-deoxy- $\beta$ -D-glucopyranose(GlcN)로 이루어진 다당류로서 GlcN unit는 묽은 유기산에 용해되면 이온성인 암모니움염의 형태가 된다. 이것이 비이온성인 GlcNAc unit와 함께 혼합 시퀀스(sequence)를 이루므로 이성분 고분자 전해질로 간주된다(Wei & Hudson, 1993). 그리고 다당류이므로 셀룰로오스의 특성에 의한 반응성에 아민기의 반응성이 더해지므로 셀룰로오스보다 기능성재료로서의 이용가치가 높은 편이다. 그런데 GlcN unit의 몰비를 나타내는 탈아세틸화도(degree of deacetylation, DD)에 따라 묽은 산용매에 용해되는 정도와 이화학적 성질이 달라지며 이것이 키토산의 중요한 특성이 된다. 한편, 계면활성제는 한계미셀농도(cmc) 이하에서는 응집하지 않기 때문에 아주 저농도의 계면활성제로도 고분자 전해질과의 상호작용이 가능하며, 더욱이 계면활성제의 소수성을 띠는 사슬 길이가 변화될 수 있으므로 키토산 고분자 전해질과 계면활성제간의 결합계의 연구에 중요한 변인으로 작용할 수 있다(Hayakawa & Kwak, 1982).

그동안 고분자 전해질/계면활성제간의 복합체 형성과정에서 서로 반대하전을 띠는 결합계에 대한 연구가 많이 이루어져 왔다. Malovikova 등(1984)은 sodium dextran sulfate(NaDxS)에 사슬 길이가 다른 양이온 계면활성제의 결합에 관한 연구에서 음이온 고분자 전해질과 양이온 계면활성제간에 상당히 협동적인 성질을 보이며, 그 결합도는 계면활성제의 사슬길이에 의존한다고 하였다. Bae 등(1997)은 가교화 키토산 겔과 sodium dodecyl sulfate(SDS)와의 결합거동에 관한 연구에서 키토산 겔과 SDS간에 network를 형성하여 매우 협동적인 거동을 보인다고 하였다. 또한 용액의 pH에 따라 다른 하전을 띠는 양쪽성 계

면활성제의 경우는 수용액 상태보다 겔상태의 키토산과 결합도가 낮으며, 서로 반대하전을 띠는 고분자 전해질/계면활성제간의 결합거동과는 다른 양상을 보였다(Bae, 1999). 그런데 이온성과 비이온성의 이중구조를 가지는 키토산은 산성매질하에서 양이온을 띠므로 음이온 계면활성제와 비교적 협동적으로 결합하나 키토산의 상태(phase)에 따라 그 정도가 달라질 것으로 생각되며, 특히 계면활성제의 소수성을 띠는 사슬 길이에 따라 상호작용이 차이가 날 것이므로 키토산의 상태와 계면활성제의 특성에 따라 결합거동이 영향을 받을 것으로 사료된다. 특히 고분자 복합체의 결합계에는 정전기력, 소수성 상호작용, 수소결합, 반데르 발스 인력 또는 이러한 힘들이 복합적으로 작용하는데, 고분자 전해질/계면활성제간의 결합계에 전해질이 첨가되면 정전기력이나 이온세기와 같은 요인에 의해 복합체의 안정화가 영향을 받는다(Lee et al, 1999). 그러므로 첨가된 전해질의 종류와 특성에 따라 주변환경이 변하여 결국 결합계의 상호작용이 변화할 것으로 생각된다.

한편, 고분자 전해질/계면활성제간의 복합체 형성과정에서 나타나는 또 하나의 중요한 현상은 고분자 겔의 상전이 현상인데 이것은 외부환경의 변화에 따라 겔이 수축되는 현상이다(Wei & Hudson, 1993) 겔이란 수용성매질에서 팽윤된 분자간 가교화 중합체로서 가교화 키토산 겔에 계면활성제가 결합되면 부피가 변화하면서 1차 상전이를 일으키고 결국에는 수축된다(Tanaka et al, 1980). 이때 부피변화는 중합체 사슬의 이온화도와 결합된 주변환경에 의해 달라지게 된다(Wei & Hudson, 1993). 그러므로 결합계에 첨가되는 전해질의 종류와 정도에 따라 고분자 겔의 상전이 현상이 달라질 것으로 생각된다.

따라서 본 연구에서는 먼저 탈아세틸화도가 다른 키토산을 제조한 후, 키토산의 상태에 따른 결합거동을 비교하기 위하여 키토산 수용액과 함께 키토산을 펄름상으로 만들어 epichlorohydrin(ECH)으로 분자간 가교화 반응을 시킨 키토산 겔을 고분자 전해질로 사용하였다. 계면활성제로는 음이온성인 sodium dodecyl sulfate(SDS)와 탄화수소의 사슬길이가 다른 sodium tetradecyl sulfate(STS)를 사용하였고, 전해질로 NaCl, LiCl, MgCl<sub>2</sub> 및 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 사용하여 결합계의 주변환경 변화에 따른 상호작용의 영향을 비교하였다. 아울러 계면활성제 농도변화에 따른 팽윤도와 결합도와의 관계를 검토하고 키토산 겔의 상전이 현

상을 관찰하므로써 키토산 고분자 전해질의 복합체 개발을 위한 기초자료를 제공하고자 하였다.

## II. 실험

### 1. 키토산의 탈아세틸화 반응

공급된 키토산(Pronova Biopolymer Inc., m.w.  $\approx 1.3 \times 10^6$ ) 50 g을 50%(w/v) NaOH 수용액 500 ml에 넣고 질소기류하에서 110°C로 2시간 동안 처리한 후 중성이 될 때까지 수세하고 에테르로 씻어낸 후 자연 건조 시켰다. 이 과정을 반복하여 탈아세틸화도가 높은 키토산을 제조하였다(Mima et al, 1983). 키토산의 탈아세틸화도는 GlcN unit의 함량을 계산하는 전위차 적정법(potentiometric titration method)으로 구하였다(Gummow & Robert, 1985). 키토산 수용액(3%(w/v))과 함께 키토산 겔을 만들기 위해 5%(v/v) 아세트산 수용액에 완전히 용해시킨 키토산 용액을 필름형태로 만든 후 48시간 이상 충분히 건조시킨 다음 자유 아민의 재생을 위하여 0.5M  $\text{CH}_3\text{ONa}/\text{CH}_3\text{OH}$  용액에 24시간 이상 담그었다가 수세 후 자연 건조 시켰다. 제조된 필름의 평균두께는 20~30  $\mu\text{m}$  정도였다. 키토산 필름의 분자간 가교화는 알칼리성 촉매작용을 위해 0.067M NaOH(pH 10)로 만든 ECH 용액([ECH]=0.05M) 100 ml에 약 1 g의 키토산 필름을 넣고 질소가스하에서 2시간 동안 40°C에서 반응시킨 다음 물로 수세하고 자연 건조 시켰다(Mayer & Kaplan, 1991).

### 2. 키토산 필름의 팽윤도 측정

키토산과 계면활성제간의 결합과정에서 나타나는 키토산 겔의 형태적인 변화를 살펴보기 위하여 분자간 가교화 키토산 필름의 팽윤도를 측정하였다. 키토산 필름의 두께가 매우 얇으므로 팽윤도는 Yisong 등(1990)이 키토산 막의 투과특성시험시 사용하였던 면적팽윤도(SA)를 측정하여 일반적으로 나타내는 부피 팽윤도( $S_v$ )를 대신하였다. 먼저 가교화 키토산 필름의 건조시 면적( $S_d$ )을 측정하고, 5%(v/v) 아세트산 수용액에 넣어 1시간 이상 팽윤시킨 후, 계면활성제 용액을 채워 상온에서 1주일 동안 진탕시킨 다음 필름을 꺼내어 여지로 누른 후 면적( $S_w$ )을 측정하고 다음 식(1)에 따라 팽윤도를 산출하였다.

$$\text{Swelling ratio(SA)} = (S_w - S_d) / S_d \quad (1)$$

### 3. 결합도 측정

키토산 용액과 음이온 계면활성제인 SDS(Sigma,  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$ ) 및 STS(Lancaster,  $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{SO}_4\text{Na}$ )와의 상호작용을 살펴보기 위하여 계면활성제에 의해 점유된(occupied) 키토산의 결합자리 분율을 의미하는 결합도( $\beta$ )를 측정하였다. 이를 위해 감도와 재현성이 우수하고, 시료가 소량이거나 과량의 전해질이 존재하여도 좋은 감지성능을 가지고 있는(Schwarz et al, 1970) 계면활성제 이온선택성 전극(surfactant ion-selective electrode, Orion 9342 BN)을 사용하여  $\pm 0.1$  mv의 정확도를 가지는 digital pH/Ion meter(Orion 960)로 전위차를 측정하고 결합등온선을 얻었다. 먼저, 자유 계면활성제 농도( $C_s$ )에 따른 결합거동을 살펴보기 위하여 뚜껑이 있는 시험관에 GlcN unit를 기준으로 하여 약  $1.5 \times 10^{-4}$  mol/l의 키토산 용액을 넣은 후 5%(v/v) 아세트산 용액과 계면활성제 용액을 채워 총 부피가 50ml가 되도록 하였다. 실험에 사용한 계면활성제용액의 농도는 한계미셀농도( $\text{SDS} = 8.0 \times 10^{-3}$  mol/l,  $\text{STS} = 2.1 \times 10^{-3}$  mol/l)(Robb, 1981)이내로 변화시켰으며, 상온에서 1주일 동안 진탕시킨 다음 키토산과 계면활성제간의 결합 후 남은 자유 계면활성제 농도를 측정하고 결합도를 산출하였다. 그리고 아세트산 용액과 계면활성제 용액의 혼합액에  $\text{DD} = 0.838$ 인 키토산을 넣고 전해질인 NaCl, LiCl,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 를 일정농도 첨가한 후 자유 계면활성제 농도에 따른 결합도를 산출하였다. 한편, 키토산 필름을 5%(v/v) 아세트산 수용액에 넣은 후 1시간 동안 팽윤시킨 다음 상온에서 1주일 동안 진탕시키고 키토산과 계면활성제간의 결합 후 남은 자유 계면활성제 농도를 측정하므로써 키토산 겔의 결합도를 산출하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. 키토산 수용액과 SDS간의 상호작용

고분자 전해질과 계면활성제가 존재하는 수용액은 생물계나 산업계의 여러분야에서 아주 중요하며, 특히 고분자-계면활성제사이의 상호작용과 고분자에 의해 조절되는 계면활성제 응집에 대한 소수성 효과 및 정전기적 효과에 대한 정보를 제공해 준다(Malovi

kova et al, 1984). 그러므로 고분자 전해질/계면활성제간의 결합거동을 살펴보기 위해서는 결합도를 측정하여 결합등온선을 구하는 것이 중요하다(Robb, 1981). 일반적으로 고분자의 구조가 단일성분이면 결합계는 Zimm-Bragg 이론을 따르게 된다(Zimm & Bragg, 1959). 그런데 키토산 고분자는 키토산의 탈아세틸화에 의해 아세틸기가 제거되고 남은 아세틸글루코사민과 글루코사민이 블록을 이루는 공중합체이기 때문에 이성분의 분자구조를 가진다(Kurita et al, 1977). 그리하여 이온성인 결합 시퀀스(binding sequence)와 비이온성의 측면 시퀀스(flanking sequence)로 구성된 키토산과 계면활성제간의 상호작용에 의한 결합도( $\beta$ )를 Lifson(1964)에 의해 개발된 시퀀스 발생함수법(sequence-generating function method)(SGF)을 사용하여 다음과 같이 나타낼 수 있다(Wei & Hudson, 1995).

$$\beta = \frac{KC_s \omega v_o \rho - KC_s v_o (1 + KC_s u_o) (\omega - 1)}{\left( \begin{array}{l} (1 + KC_s u_o + KC_s \omega v_o) \rho \\ - 2KC_s v_o (1 + KC_s u_o) (\omega - 1) \end{array} \right)} \quad (2)$$

이때

$$\rho = \left\{ (1 + KC_s u_o + KC_s v_o \omega) + (1 + KC_s u_o - KC_s v_o \omega)^2 + 4KC_s v_o (1 + KC_s u_o) \right\}^{1/2} / 2 \quad (3)$$

여기서  $K\omega$ 는 계면활성제에 의해 점유된 자리에 인접한 자리와 계면활성제간의 결합평형상수이며,  $C_s$ 는 자유 계면활성제의 농도이고,  $\omega$ 는 두 개의 인접한 경계 계면활성제 사이에서 소수성 상호작용에 의해 결정되는 변수로서 반결합점(half-bound point,  $\beta=0.5$ )에서 결합등온선의 기울기로부터 계산한다(Manning, 1969). 그리고  $u_o$ 와  $v_o$ 는 고분자 사슬의 비이온성과 이온성 성분의 상대적 몰분율을 나타내는 것으로  $u_o=0, v_o=1$ 이면 Zimm-Bragg 이론으로 유도한 식과 같아지게 된다. 그런데 키토산의 탈아세틸화도에 따라  $u_o$ 와  $v_o$ 가 변하므로 DD를 변화시킨 키토산과 SDS간의 결합거동을 살펴보았다. Fig. 1에 의하면 DD가 0.838에서 0.985로 변화함에 따라 비이온성 성분인  $u_o$ 가 감소하게 되고, DD가 증가함에 따라  $\beta$ 가 증가하여 결합곡선은 S자형을 보였다. 이때 SDS의 농도가 아주 낮을때는 dodecyl sulfate ion이 키토산과 거의 결합하지 않았으나 SDS가  $5 \times 10^{-5}$  mol/l 이상

부터 결합하기 시작하여 비교적 가파르게 결합도가 증가함을 보였다. 대개 반결합점( $\beta=0.5$ )에서 결합등온선의 기울기로부터 구하는  $\omega$ 는 협동성의 정도를 나타내는데  $\omega < 1$ 이면 반협동성 결합(anticooperative binding)을 의미하며,  $\omega = 1$ 이면 비협동성 결합(noncooperative binding),  $\omega > 1$ 이면 협동성 결합(cooperative binding)을 의미한다(Wei & Hudson, 1995). 본 실험에서 얻어진 결합등온선의  $\omega$ 가 1이상이므로 협동성 결합양상을 나타내었다. 만일 고분자 전해질이 균일한 구조를 가지면 Fig. 1의 실선과 같이 단순 Ising model(Zimm & Bragg, 1959)을 기초로 한 이론적인 결합등온선이 얻어지나, 키토산은 불균일계이며 거대분자이므로 행렬법에 비해 보다 일반적으로 적용되는 SGF법(Lofson, 1964)의 사용 결과 SDS농도가 낮을 때는 이론적인 결합등온선과 잘 맞았으나 SDS 농도가 증가함에 따라 차이가 났으며, 그 차이는 DD가 증가함에 따라 줄어들었다. 키토산 고분자는 이온성을 띠는 시퀀스와 비이온성을 띠는 측면 시퀀스로 구성되어 있는데 고분자 전해질의 전하밀도는 결합과정에 대한 이온성 상호작용의 영향이 고려될 때 아주 결정적인 변인이 된다(Wei & Hudson, 1995). 키토산의 DD가 감소하면 인접된 결합 계면활성제간의 소수성 상호작용이 줄어들어 결합등온선의 기울기가 감소하면서 비이온성 시퀀스인 GlcNAc unit의 말단효과 때문에 결합의 협동성이 감소하게 되므로 DD에 따라 결합도가 차이가 나는 것이다(Wei & Hudson, 1995).

반대하전을 띠는 결합계의 상호작용은 비교적 협

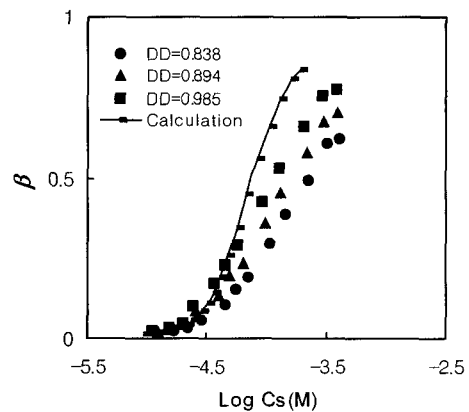


Fig. 1. Binding isotherms of SDS to chitosan free solutions of various degree of deacetylation at 25°C. The solid line was calculated from eq.[2] at  $u_o=0.162$ .

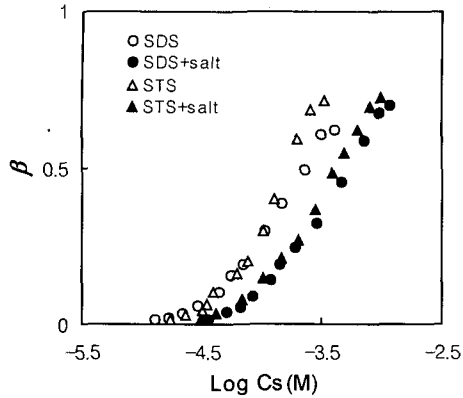


Fig. 2. Binding isotherms of SDS and STS to chitosan free solutions of DD=0.838 in the presence of  $1 \times 10^{-2}$  mol/l NaCl at 25°C.

동적이나 같은종류의 결합계라 하여도 계면활성제의 탄화수소 사슬길이에 따라 결합도가 달라질 것으로 생각되어 SDS와 소수성 사슬길이가 다른 STS를 택해 키토산과의 결합도를 측정하였다. 아울러 전해질을 첨가한 경우 두 계면활성제간의 결합도 차이가 어떻게 달라지는지 비교한 것이 Fig. 2이다. 이에 의하면 SDS에 비하여 STS와의 결합도가 증가하였는데 이는 SDS보다 메틸렌기가 많은 STS의 소수성 효과가 더 크므로 키토산과의 결합력이 증가한 것으로 생각된다. 두 계면활성제의 cmc를 살펴보면 SDS는  $8.0 \times 10^{-3}$  mol/l, STS는  $2.1 \times 10^{-5}$  mol/l (Robb, 1981)인데 본 실험에서 사용한 계면활성제의 농도는  $10^{-5} \sim 10^{-3}$  mol/l로서 STS의 경우 결합도 측정농도가 cmc 근처였으나 상대적으로 SDS는 측정농도가 cmc보다 아주 낮아 결합도가 낮게 나타난 것으로 보인다. 한편, 식 (2)에서 결합상수 K는 고분자 표면상의 정전위 함수로서 고분자 전해질 용액의 응축이론(Manning, 1969)에 의하면 계면활성제 결합은 응축된 작은 이온이 결합된 계면활성제 이온에 의해 대치되는 이온교환과정이다. 그리하여 반대하전을 띠는 대이온(counterion)이 고분자 표면에 응축되어 정전위가 감소하게 되며, 고분자 이온의 전하밀도( $\xi$ )를 감소시킨다고 하였다. 즉 이것을 식으로 나타내면  $\xi = e^2 / (4\pi\epsilon kTb)$ 인데 e는 proton charge,  $\epsilon$ 은 bulk permittivity, k는 Boltzmann 상수, T는 절대온도, b는 고분자 줄기상의 average linear charge separation을 나타낸다. 그런데 결합계에 전해질이 첨가되면 b가 감소하고, 그에 따라  $\xi$ 와 K가 변하므로 결합계의 상호작용이 달라지게 된다. 즉, 고분자 전해질/

계면활성제간의 결합계에 전해질이 첨가되면 매질로부터 결합계의 미셀까지 계면활성제 이온이 이동하는 자유에너지가 증가함에 따라  $K\omega$ 가 감소하면서 결합도가 다소 증가하게 된다(Hayakawa et al, 1983). 그리고  $\xi$ 가 증가하면 결합상수인 K는 감소하게 되는데 이것은 계면활성제의 cmc 저하를 초래하여(Hayakawa & Kwak, 1982) 결국 결합도를 다소 증가시킨 것으로 생각된다. 그리고 NaCl을 첨가한 경우  $\xi$ 가 증가하고 K가 감소하므로써 결합도의 증가와 더불어 키토산과 결합을 하기 시작하는 자유 계면활성제의 농도가 고농도쪽으로 이동하는 현상을 보였는데 이는 전해질에 의한 차폐효과(Wei & Hudson, 1995) 때문이며, 결국 전해질 첨가로 두 계면활성제간의 결합도 차이가 줄

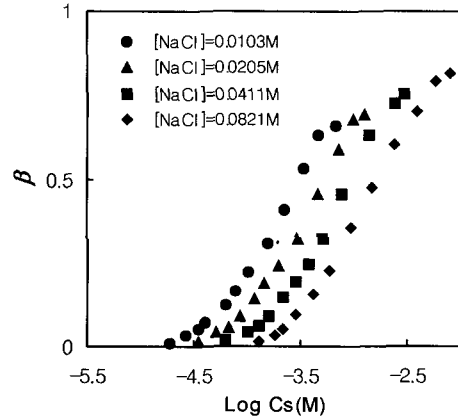


Fig. 3. Binding isotherms of SDS to chitosan free solutions of DD=0.838 with various concentration of NaCl at 25°C.

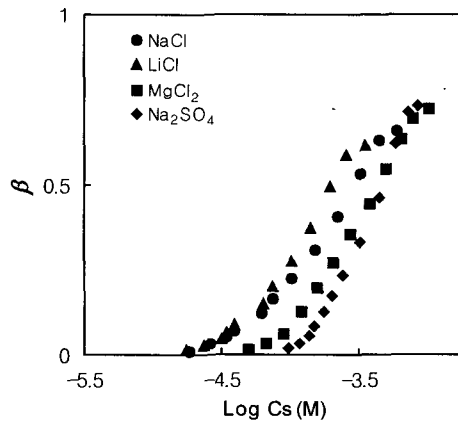


Fig. 4. Binding isotherms of SDS to chitosan free solutions of DD=0.838 in the presence of various electrolytes at 25°C.

어든 것으로 보인다. 한편, 같은 전해질이라도 농도에 따라 키토산/SDS의 상호작용에 미치는 영향이 차이가 날 것으로 생각되어 DD=0.838인 키토산과 SDS 간의 결합시 첨가한 NaCl의 농도를 변화시킨 결과는 Fig. 3과 같다.

이에 의하면 전해질 농도가 증가함에 따라 결합도가 증가하였고, 아울러 키토산과 결합하는 자유 계면활성제도 고농도쪽으로 이동하였으며, 전해질 농도가 증가함에 따라 전해질에 의한 차폐효과는 점점 커지는 것으로 나타났다. 그런데 전해질의 농도 뿐 만 아니라 첨가되는 전해질의 종류에 따라 키토산/SDS의 결합환경이 변할 것으로 생각되어 계면활성제용액에 NaCl, LiCl, MgCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 일정농도(1.0×10<sup>-2</sup>mol/l)첨가한 후 자유 계면활성제 농도에 따른 결합도를 측정하였다.

Fig. 4에 의하면 대이온의 하전수가 증가함에 따라 결합도가 다소 증가하였고, 키토산과 결합하는 자유 계면활성제도 고농도쪽으로 이동하였다. 그러나 하전수가 같은 전해질의 첨가시 결합도는 비슷하게 나타났다. 특히 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 경우 MgCl<sub>2</sub> 첨가시와 결합도는 비슷하게 나타났으나 키토산과 결합하기 시작하는 초기 계면활성제의 농도가 고농도쪽으로 이동하여 나타났다. 그리하여 전해질 특성과의 관계를 알아보기 위하여 키토산의 GlcN unit수를 측정하는데 사용되는 적정법을 이용하여 pKa의 변화를 살펴보았다. 즉, 전해질의 종류를 달리하여 DD=0.838인 키토산을 0.1M의 NaOH로 적정하여 구한 전위차 적정곡선은 Fig. 5와 같다. 일반적으로 전위차 적정곡선에서 키토산의

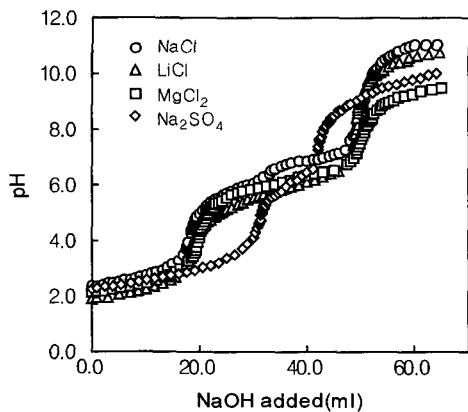


Fig. 5. Potentiometric titration curves of chitosan free solutions of DD=0.838 titrated with 0.1 M NaOH in the presence of various electrolytes.

pKa는 두 변곡점의 가운데 지점인데 전해질을 첨가한 경우 NaCl, LiCl, MgCl<sub>2</sub> 순으로 pKa가 약간씩 증가하였으며, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 경우 pKa가 가장 크게 나타났다. 이는 키토산의 해리와 반응이 서서히 일어남을 의미하는 것으로 다른 전해질 첨가시보다 계면활성제의 초기 결합농도가 더 고농도쪽으로 이동한 것으로 사료된다. 이와같이 전해질의 전하밀도나 이온세기가 결합계에 영향을 주는 중요한 요인이지만 아울러 고분자의 소수성 정도, 유연성 등과 같은 고분자 사슬의 미세하고 국부적인 구조가 K $\omega$ 와  $\omega$ 에 영향을 미치므로 키토산/SDS의 상호작용을 복잡하게 만드는 것으로 생각된다.

2. 키토산 겔과 SDS간의 상호작용

결합등온선은 고분자 전해질-계면활성제 복합체의 조성과 구조에 대한 정보를 제공해주는데 결합이 협동적이란 고분자상에 계면활성제가 응집체나 미셀화를 이루는 것으로 이는 고분자 사슬의 줄기구조 (Saito, 1967)와 형태적 변화(Thalberg et al, 1991)에 많이 의존한다. 그리하여 탈아세틸화도가 같은 키토산의 형태적 변화에 따른 SDS와의 결합거동을 살펴 보기 위하여 DD=0.838인 키토산을 필름으로 제조하고 ECH로 분자간 가교화 반응시켜 키토산 겔을 만든 후 키토산 용액과 결합거동을 비교한 결과는 Fig. 6과 같다. 키토산을 ECH로 분자간 가교화 반응을 시키면 ECH의 에폭시 고리가 개환되고 염소가 치환되면서 키토산 분자간에 가교화가 일어난다(Aspinall,

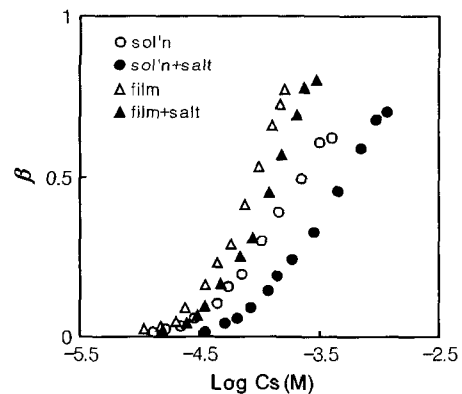


Fig. 6. Binding isotherms of SDS to chitosan free solutions and chitosan gels of DD=0.838 at 25°C The chitosan films were crosslinked for 2hrs with [ECH]=0.05 M at 40°C.

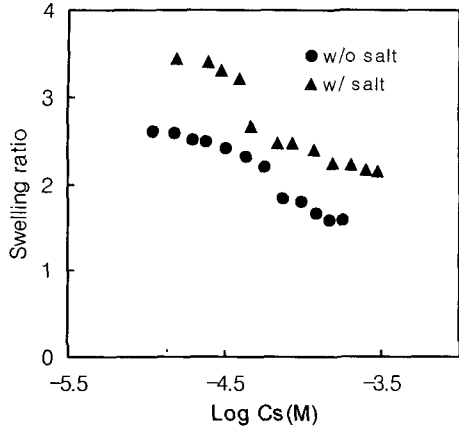


Fig. 7. Equilibrium swelling curves for chitosan gels of DD=0.838 crosslinked at [ECH]=0.05 M in SDS solution with  $1 \times 10^{-2}$  mol// NaCl at 25°C.

1985). 그런데 키토산 겔의 경우 결합도가 더 가파르게 상승하였으며, 키토산과 결합하는 자유 계면활성제의 농도 범위도 좁았다. 이는 분자간 가교화로 인해 생성된 고분자의 망상구조가 계면활성제를 효율적으로 흡착하는데 영향을 준 것으로 보인다(Khokhlov et al, 1992). 또한 키토산이 용액상일 때는 전해질의 영향을 많이 받았으나 키토산 겔의 경우 전해질에 의한 차폐효과가 적게 나타나 전해질 첨가에 따른 결합도의 변화가 적게 나타난 것으로 생각된다.

한편, 고분자 전해질과 반대하전을 띠는 계면활성제의 결합계에 일반적으로 존재하는 것이 상전이 현상인데 분자간 가교화 키토산에 계면활성제가 결합되면 겔내의 계면활성제가 미셀집합체를 형성하면서 농도가 증가하게 된다. 이것이 용액중에 팽윤되면 수화겔의 수축과 같은 형태적인 변화가 일어나 친수화 겔의 붕괴현상이 일어나게 되는데 이는 수용성 중합체 용액에서의 상분리와 비슷한 현상이다(Hayakawa & Kwak, 1982). Fig. 7은 DD=0.838인 키토산 겔에 첨가한 전해질의 유, 무에 따라 자유 계면활성제 농도에 대한 팽윤도의 변화를 나타낸 것이다. 이에 의하면 전해질 첨가시 결합도와 팽윤도가 컸으며, 겔수축에 의해 상전이를 일으키기 시작하는 자유 계면활성제의 농도도 더 낮고 뚜렷하게 나타났다. 일반적으로 겔의 상전이 현상은 중합체 사슬의 이온화 정도와 결합된 주변환경 조건에 따라 연속적 혹은 불연속적인 부피 변화를 일으키는데 이때 고분자 겔의 수축은 이들의 팽윤압에 의해 지배된다(Tanaka, 1978). 그런

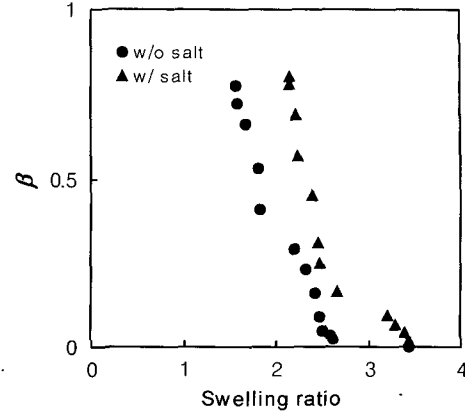


Fig. 8. Binding dependent swelling ratio for chitosan gels of DD=0.838 in SDS solution with  $1 \times 10^{-2}$  mol// NaCl at 25°C. The chitosan gels were crosslinked at [ECH]=0.05 M at 40°C.

데 Flory(1941)의 이론에 의하면 고분자 겔의 팽윤압은 혼합 기여도, 탄성 기여도, 이온성 기여도의 합으로 표현되는데 고분자 망상구조안에 미셀같은 계면활성제 응집이 소수성 미세영역으로 들어가면 혼합 기여도와 탄성 기여도가 감소됨으로써 수용성 매질에서 고분자 전해질 복합체의 팽윤압이 감소되어 고분자 겔이 수축되면서 상전이 현상이 일어나는 것이다. 이때 키토산 겔의 팽윤도에 대한 결합도 의존성이 전해질의 유, 무에 따라 어떻게 변화하는지 살펴본 것은 Fig. 8과 같다. 이에 의하면 결합도가 증가함에 따라 팽윤도가 감소하였으며, 전해질이 첨가된 경우 SDS가 키토산에 더 많이 결합되면서 키토산 겔이 팽윤되고 그에 따라 형태적인 변화를 일으켜 겔의 수축이 일어나면서 상전이 현상이 나타난 것이다(Khokhlov et al, 1992).

#### IV. 결 론

고분자 전해질로 탈아세틸화도가 다른 키토산을 제조한 후 키토산 수용액과 함께 분자간 가교화 반응시킨 키토산 겔을 만들어 키토산의 상태에 따른 결합 거동을 비교하였다. 계면활성제로는 음이온성인 SDS와 사슬길이가 다른 STS를 사용하였고, 키토산/SDS 결합계의 주변환경을 변화시키기 위해 전해질의 하전수가 다른 NaCl, LiCl, MgCl<sub>2</sub> 및 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 사용하여 전해질 첨가에 따른 결합거동의 변화를 검토하였다. 그리고 계면활성제 농도변화에 따른 키토

산 겔의 팽윤도와 결합도와의 상관관계를 살펴보고, 상전이 현상을 관찰하므로써 키토산 고분자 전해질과 SDS간의 상호작용의 변화를 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 키토산은 불균일계 구조이므로 균일계 고분자로부터 얻은 이론적인 결합등온선과는 차이가 났다. 즉, 키토산 수용액과 SDS간의 결합은 협동성의 정도를 나타내는  $\omega$ 가 1이상이 되어 비교적 협동적인 결합양상을 띠었으며, 키토산의 DD가 증가함에 따라 결합도는 다소 증가하였다.

2. SDS에 비하여 메틸렌기가 더 많은 STS와의 결합도가 컸는데 이는 STS의 결합도 측정농도가 cmc에 보다 가까우므로 상대적으로 SDS의 결합도가 낮게 나타난 것이다. 그리고 전해질을 첨가시 결합도의 증가와 더불어 결합을 하기 시작하는 자유 계면활성제의 농도가 고농도쪽으로 이동하였는데 이는 전해질에 의한 차폐효과 때문이다.

3. 첨가한 전해질의 농도가 증가할수록 결합도가 증가하였고, 결합을 하기 시작하는 자유 계면활성제의 농도가 고농도쪽으로 이동하였다. 또한 전해질의 종류에 따라서도 결합거동이 차이를 보였고, 대이온의 하전수가 많을수록 결합도가 증가하였는데 그 순서는 NaCl, LiCl, MgCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>순이었으며 이는 이들 전해질에 의한 키토산의 pKa 순서와 일치하였다.

4. 키토산 수용액보다 키토산 겔의 결합도가 컸으며, 전해질 첨가시 키토산의 겔상태보다 수용액상태의 결합도 변화가 크게 나타났다.

5. 전해질 첨가시 결합도와 팽윤도가 컸으며, 겔수축에 의해 상전이를 일으키기 시작하는 자유 계면활성제의 농도도 더 낮았다. 또한 팽윤도 변화율이 컸으며, 불연속적인 부피변화를 보였으므로 키토산 겔의 팽윤도에 대한 결합도 의존성에 전해질의 첨가가 영향을 미친 것으로 사료된다.

## 참고문헌

- Aspinall, G. O. (1985). *The Polysaccharides*, vol. 1, Academic Press.
- Bae, H. S. & Hudson, S. M. (1997). The Cooperative Binding Behavior of Sodium Dodecyl Sulfate to Crosslinked Chitosan Films. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.* 35, 3755-3765.
- Bae, H. S. (1999). Interactions between Polyelectrolyte Based on Crosslinked Chitosan and Amphoteric Surfactant. *J. Korean Fiber Soc.* 36, 704-713.
- Flory, P. J. (1941). Thermodynamics of High Polymer Solutions. *J. Chem. Phys.* 9, 660-661.
- Gummow, B. D. & Roberts, G. A. F. (1985). Studies on Chitosan-induced Metachromasy. 1. Metachromatic behavior of Sodium 2'-hydroxy-1,1'-azo-naphthalene-4-sulfonate in the presence of Chitosan. *Makromol. Chem.*, 186, 1239-1244.
- Hayakawa, K. & Kwak, J. C. T. (1981). Cationic Surfactants in Physical Chemistry: Surfactant Science Series, Vol. 37(D. N. Rubingh, P. M. Holland ed.), chap. 5, Marcel Dekker.
- Hayakawa, K. & Kwak, J. C. T. (1982). Surfactant-Polyelectrolyte Interactions. I. Binding of Dodecyltrimethylammonium ions by Sodium Dextran Sulfate and Sodium Poly(styrenesulfonate) in Aqueous Solution in the Presence of Sodium Chloride. *J. Phys. Chem.*, 86, 3866-3870.
- Hayakawa, K. Santerre, J. P. & Kwak, J. C. T. (1983). Study of Surfactant-Polyelectrolyte Interactions. Binding of Dodecyl- and Tetradecyltrimethylammonium Bromide by Some carboxylic Polyelectrolytes. *Macromolecules*, 16, 1642-1645.
- Khokhlov, A. R. Kramarenko, E. Yu. Makhaeva, E. E. & Starodubtzev, S. G. (1992). Collapse of Polyelectrolyte Networks Induced by Their Interaction with Oppositely Charged Surfactants. *Macromolecules*, 25, 4779-4785.
- Kurita, K. Sannan, T. & Iwakura, Y. (1977). Evidence for Formation of Block and Random Copolymers of N-Acetyl-D-Glucosamine and D-Glucosamine by Hetero- and Homogeneous Hydrolyses. *Makromol., Chem.* 178, 3197-3202.
- Lee, J. W., Kim, S. Y., Kim, S. S., Lee, Y. M., Lee, K. H. & Kim, S. J. (1999). Synthesis and Characteristics of Interpenetrating Polymer Network Hydrogel Composed of Chitosan and Poly(acrylic acid). *J. Appl. Polym. Sci.* 73, 113-120.
- Lifson, S. (1964). Partition Functions of Linear-Chain Molecules. *J. Chem. Phys.* 40, 3705-3710.
- Malovikova, A. Hayakawa, K. & Kwak, J. C. T. (1984). Surfactant-Polyelectrolyte Interactions. 4. Surfactant Chain Length Dependence of the Binding of Alkylpyridinium Cations to Dextran Sulfate. *J. Phys. Chem.*, 88, 1930-1933.
- Manning, G. S. (1969). Limiting Laws and Counterion Condensation in Polyelectrolyte Solution. III. An Analysis Based on the Ionic Solution Theory. *J. Chem. Phys.* 51, 3249-3252.



- Mayer, J. & Kaplan, D. (1991). Method of Forming a Cross-linked Chitosan Polymer and Product Thereof. U.S. Patent, 5,015,293.
- Michaels, A. S. & Miekka, R. G. (1961). Polycation-Polyanion Complexes: Preparation and Properties of Poly-(Vinylbenzyltrimethylammonium) Poly-(Styrenesulfonate). *J. Phys. Chem.*, 65, 1765-1772.
- Mima, S. Miya, M. Iwamoto, R. & Yoshikawa, S. (1983). Highly Deacetylated Chitosan and Its Properties. *J. Appl. Polym. Sci.*, 28, 1909-1917.
- Robb, I. D. (1981). Anionic Surfactants in Physical Chemistry of Surfactant Action: Surfactant Science Series, Vol. 11 (Lucassen-Reynders, E. H, ed.), chap. 3: Polymer/Surfactant Interactions, Marcel Dekker.
- Saito, S. (1967). Solubilization Properties of Polymer-Surfactant Complexes. *J. Colloid Interface Sci.*, 24, 227-234.
- Schwarz, G. Klose, S. & Balthasar, W. (1970). Cooperative Binding to Linear Biopolymers. 2. Thermodynamic Analysis of the Proflavine-Poly(L-Glutamic Acid) System. *Eur. J. Biochem.*, 12, 454-460.
- Tanaka, T. (1978). Collapse of Gels and the Critical Endpoint. *Phys. Rev. Lett.*, 40(12), 820-823.
- Tanaka, T. Fillmore, D. Sun, S. Nishio, I. Swislow, G. & Shah, A. (1980). Phase Transition in Ionic Gels. *Phys. Rev. Lett.*, 45(20), 1636-1639.
- Thalberg, K. Stam, J. van, Lindblad, C. Almgren, M. & Lindman, B. (1991). *J. Phys. Chem.*, 95, 8975.
- Wei, Y. C. & Hudson, S. M. (1993). Binding of Sodium Dodecyl Sulfate to a Polyelectrolyte Based on Chitosan. *Macromolecules*, 26, 4151-4154.
- Wei, Y. C. & Hudson, S. M. (1995). The Interaction Between Polyelectrolytes and Surfactants of Opposite Charge. *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.*, C35(1), 15-45.
- Yisong, Y. Wenjun, L. & Tongyin, Y. (1990). Crosslinking Chitosan Membranes for Pervaporation of Alcohol-Water Mixture. *Polymer Communications*, 31, 319-321.
- Zimm, B. H. & Bragg, J. K. (1959). Theory of the Phase Transition between Helix and Random Coil in Polypeptide Chains. *J. Chem. Phys.*, 31, 526-535.