

카테콜-키토산 하이드로겔의 대용량 합성과 자가 치유 특성 분석

Catechol-Chitosan Hydrogel: Scale-up Synthesis and Self-Healing Properties

최회영¹ · 고혜민^{2*}

Choi, Hoe Young¹ · Ko, Haye Min^{2*}

Abstract : Chemical crosslinking is the most widely used method for hydrogel preparations. We prepared a hydrogel using chitosan catechol/polyvinyl alcohol and sodium tetraborate decahydrate ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). The formation of hydrogels often presents inconsistent results and issues according to the reaction scale. Therefore, we measured and analyzed the self-healing property and viscoelasticity of hydrogels attributed to scale-up synthesis using a rheometer.

키워드 : 자가-치유, 카테콜-키토산 하이드로겔, 폴리비닐 알코올, 붕사

Keywords : Self healing, Catechol-conjugated chitosan hydrogel, Polyvinyl alcohol, Sodium tetraborate decahydrate

1. 서론

1.1 연구의 목적

하이드로겔은 수용성 고분자가 물리적 또는 화학적 결합에 의해 수용액 상에서 용해되지 않고 물을 다량으로 함유하고 있는 구조체를 말한다. 고분자 화학에서 하이드로겔을 제조하는 방법으로 화학적 가교결합을 많이 사용하고 있다. 이 방법은 일반적으로 고분자의 물리적 특성 변화를 촉진한다[1-3].

본 연구에서는 키토산-카테콜 수용액에 Sodium tetraborate decahydrate($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)를 첨가하여 화학적 가교결합을 통한 자가 치유 하이드로겔을 제조했다. 하이드로겔의 제조는 반응 용량에 따라 물리적 특성에 영향을 줄 수 있다[1]. 따라서 하이드로겔의 자가 치유에 대한 반응 용량의 영향을 제시하고자 한다. 이와 같은 연구를 바탕으로 실제 콘크리트에 자가 치유 특성을 가진 하이드로겔을 도입하여 콘크리트의 내구성을 향상시킬 수 있을 것이라 기대하는 바이다[4].

2. 본론

2.1 사용 재료

고분자는 HCA, EDC 및 chitosan을 사용하여 합성된 CCC (catechol conjugated chitosan)이다. CCC의 DOCcat(degree of catechol conjugation)는 UV-vis과 ¹H-NMR에서 ~3%와 ~6%로 계산되었다. [5] Sodium tetraborate dehydrate($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)는 Alfa Aesar에서 구입했고, PVA(polyvinyl alcohol, Mw : 31,000-50,000)은 Sigma Aldrich에서 구입하여 사용하였다.

2.2 실험 방법

2.2.1 하이드로겔 제조

CCC 하이드로겔을 제조하기 위해 CCC, CCC:PVA (1:0.1) 혼합물, CCC:PVA (1:0.3) 혼합물을 각각 20 mg을 물 1.5 mL에 용해하여 고분자 용액의 최종 농도는 1.3wt%로 조정하였다. Sodium tetraborate dehydrate($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 5 mg을 물 0.1 mL에 녹여 최종 농도 4.8wt% 수용액을 만든 후 각각의 고분자 수용액에 Sodium tetraborate dehydrate 수용액을 0.1mL 첨가하였고, 5일 후에 하이드로겔이 형성되었다.

2.2.2 대용량 하이드로겔 제조

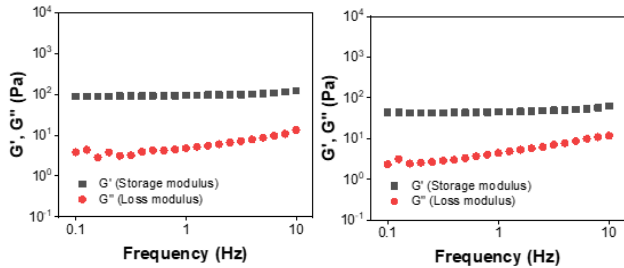
대용량 하이드로겔 제조를 위해서 CCC, CCC:PVA (1:0.1) 혼합물, CCC:PVA (1:0.3) 혼합물에 대해 각각 500 mg을 물 37.5 mL에

1) 원광대학교 화학과

2) 국민대학교 화학과 교수, 교신저자 (hayeminko@kookmin.ac.kr)

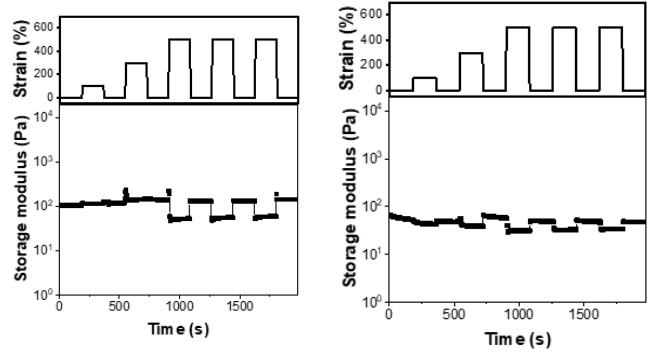
용해하여 고분자 수용액의 최종 농도는 1.3wt%로 조정하였다. Sodium tetraborate decahydrate($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 250 mg을 5 mL에 녹여 최종농도 4.8wt% 수용액을 만든 후, 각각의 고분자 수용액에 첨가하였다. CCC:PVA (1:0.3) 혼합물을 사용한 하이드로겔의 경우만 2.5mL 첨가하였다. 하이드로겔은 7일 후에 형성되었다.

2.2.3 하이드로겔의 유변학 연구



(a) 저용량 하이드로겔 (b) 대용량 하이드로겔

그림 1. 점탄성 계수 측정



(a) 저용량 하이드로겔 (b) 대용량 하이드로겔

그림 2. 자가 치유 측정

Rheometer를 이용하여 하이드로겔의 점탄성 계수를 측정하였다. 모든 샘플에서 탄성이 높게 측정되었다. [그림 1] 점탄성 계수 그래프는 반응 용량에 상관없이 유사하였다. 자가 치유 특성에 대해서도 rheometer를 사용하여 1Hz의 주파수에서 연속적인 계단식 변형에 의해서 정량적으로 측정되었다. [그림 2]. 변형률 0.5~100%, 0.5~300%, 0.5~500% 까지 상하 방식으로 측정하였을 때, CCC는 300%까지 하이드로겔이 변형되지 않고 일정한 탄성(G' , ~145Pa)이 유지됨을 확인하였다. 또한, 마지막 단계(0.5 → 500%)에서 급격한 변화에도 불구하고 탄성이 다시 회복되는 것을 확인하였다. 비슷하게 대용량 하이드로겔 샘플의 탄성 계수는 조금 낮아졌지만 이후 변화에서 다시 회복되었다.

3. 결론

결론적으로 고분자(CCC)의 화학적 가교 결합을 통해 하이드로겔을 제조하고 rheometer를 이용해 물리적 특성과 자가 치유 특성을 측정하였다. 또한, 반응 용량이 다른 하이드로겔에 대한 특성을 측정하고 비교하였다. 먼저, 점탄성 계수를 측정했을 때 반응 용량에 상관없이 모든 샘플에서 탄성이 점성보다 더 높게 측정되었고 유사한 그래프를 얻을 수 있었다. Rheometer를 사용해서 계단식 변형으로 자가 치유 능력을 측정할 수 있었고, 대용량 하이드로겔은 저용량 하이드로겔과 비교하여 탄성이 조금 감소했지만 우수한 자가 치유 특성을 가지는 것을 확인하였다. 이러한 결과를 바탕으로 본 연구에서 합성한 CCC 하이드로겔은 자가 치유 특성을 요구하는 응용 분야에서 탁월한 잠재력을 가지고 있음을 알 수 있었다. 현재 콘크리트의 내구성 증가시키기 위해서 콘크리트에 CCC 하이드로겔을 도입하는 연구가 진행 중에 있다.

감사의 글

본 논문은 2022년 한국연구재단 기초연구실과 우수신진연구의 재정적 지원을 받아 수행된 연구임을 밝히며 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. Hong SH, Kim S, Park JP, Kim K, Ryu JH, Lee H. *Biomacromolecules*. 2018. p. 2053–2061.
2. Kim J, Lee C, Ryu JH, *Appl. Sci.* 2021. p. 21.
3. Kim K, Ryu JH, Lee DY, Lee H. *Biomater. Sci.* 2013. p. 783–790.
4. Wiktor V, Jonkers HM. *Cem. Concr. Compos.* 2011. p. 763-770.
5. Choi HY, Bae SH, Choi S, Ko HM. *Bull Korean Chem Soc.* 2022. p. 83-87.