

# 키토산-카테콜 하이드로겔의 카테콜 함유량에 따른 유변학적 특성 분석

## Rheological Characteristics of Chitosan-Catechol Hydrogel attributed Catechol Content

방은지<sup>1</sup> · 고혜민<sup>2\*</sup>

Bang, Eun Ji<sup>1</sup> · Ko, Haye Min<sup>2\*</sup>

**Abstract** : In this study, two types of chitosan-catechol polymers (a-CP and b-CP) were synthesized and mixed with polyvinyl alcohol (PVA) and sodium tetraborate decahydrate ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) to form hydrogels. The characteristics of these polymers were tuned by varying the pH during their syntheses, and their structures were characterized using nuclear magnetic resonance spectroscopy and ultraviolet-visible spectroscopy. Rheological and self-healing properties of hydrogels were evaluated. As a result, the viscoelastic modulus was improved due to the increased functional group content, and the self-healing property was excellent regardless of the functional group content.

**키워드** : 키토산-카테콜 폴리머, 하이드로겔, 자가 치유, 유변학적 특성

**Keywords** : chitosan-catechol polymer; hydrogel; self-healing; rheological properties

## 1. 서론

### 1.1 연구의 목적

최근 노후 콘크리트 구조물의 증가로 인한 유지보수 비용 증가로 콘크리트 구조물의 내구성 및 안전성 향상에 대한 관심이 높아지고 있다[1]. 따라서, 지속적으로 구조물의 내구성 및 안정성을 향상시키기 위한 새로운 방법이 강구되고 있으며 하나의 대안으로서 자가 회복 고분자를 이용한 하이드로겔을 활용하는 것이다. 하이드로겔은 3차원적으로 crosslinking된 고분자로서 팽창 및 충격 흡수, 마찰 감소 등 많은 특성을 가진 물질이다. 그러나 chitosan gel과 같은 천연 하이드로겔은 물리적 특성 및 화학적 안정성이 좋지 않다 [2]. 이러한 한계점을 화학적 crosslinking을 통해 보완하여 콘크리트 구조물의 내구성 및 안전성 향상을 위한 고분자 재료로 적용하고자 한다.

본 연구에서는 카테콜 작용기 함유량이 다른 chitosan-catechol polymer (CP)와 첨가제인 PVA,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하여 하이드로겔을 형성하고 유변학적 특성을 조사하였다.

## 2. 본론

### 2.1 실험 방법

#### 2.1.1 작용기 함유량이 다른 CP(a-CP, b-CP)의 합성 및 특성

CP는 이전에 보고된 바와 같이 chitosan, EDC, HCA를 사용하여 합성되었다[3,4]. 먼저, chitosan(1g)을 5N HCl 용액(5 mL) 및 DDW(100 mL)에 용해한 후, HCA(1.18g), EDC(1.25g)을 각각 에탄올(5 mL, 20 mL)에 녹여 chitosan 용액에 천천히 첨가한다. 5M NaOH 용액을 이용하여 용액의 pH를 4.5 또는 5.0으로 조절하고, 반응 혼합물을 상온에서 12시간 동안 교반한다. 최종 반응물은 10 mM NaCl 용액으로 48시간, DDW로 24시간 동안 dialysis 한 뒤,  $-20^\circ\text{C}$ 에서 얼려 동결건조한다.

합성한 CP의 degree of catechol conjugation( $\text{DOC}_{\text{cat}}$ )은  $^1\text{H NMR}$  분광법에 의해 a-CP 및 b-CP가 각각 ~10%, ~6%로 확인되었다. 또한, 표준 분자로 HCA를 사용하는 UV-vis 분광법을 사용하여 ~5% 및 ~3%의  $\text{DOC}_{\text{cat}}$ 로 계산되었다.

#### 2.1.2 하이드로겔의 형성

CP 및 CP-PVA 하이드로겔을 제조하기 위해 먼저, CP를 물에 용해하여 1.3wt%의 용액을 제조하고, CP-PVA 하이드로겔은 CP와 PVA를 1:0.1 비율로 물에 녹여 최종 농도가 1.3wt%인 용액을 제조한다. 4.8wt%  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  수용액을 제조하여 CP와 CP-PVA 용액(1.5 mL)에 0.1 mL씩 첨가하였다. 상온에서 5~7일 후, 하이드로겔이 형성되었다.

1) 국민대학교, 화학과

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

## 2.2 실험 결과

### 2.2.1 점탄성 계수 측정

CP와 CP-PVA 하이드로젤의 유변학적 특성을 알아보기 위해 rheometer를 사용하여 점탄성 계수를 측정하였다(그림 1,2). 높은  $DOC_{cat}$ 의 a-CP를 사용한 하이드로젤은 PVA 첨가에 따라 점탄성 계수가 향상되었다(그림 1). 반면에 낮은  $DOC_{cat}$ 의 b-CP를 사용한 하이드로젤은 PVA 첨가에 따른 차이가 거의 없었다(그림 2). 따라서 하이드로젤에서의 카테콜 함유량은 물리적 특성에 영향을 미치며 고함량일수록 점탄성 계수가 향상됨을 확인하였다.

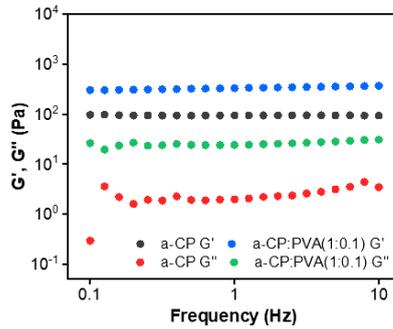


그림 1. a-CP의 점탄성 계수 그래프

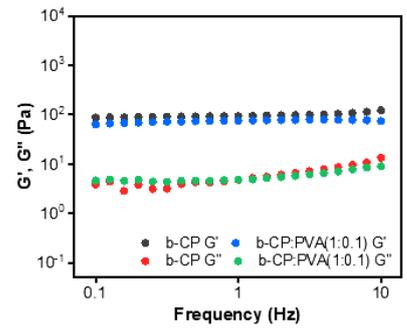


그림 2. b-CP의 점탄성 계수 그래프

### 2.2.2 자가 치유 특성 측정

CP와 CP-PVA 하이드로젤의 자가 치유 특성을 확인하기 위해 100~500%의 strain을 주고, 상태변화 전과 후의 탄성 계수를 비교하였다(그림 3,4). a-CP를 사용한 하이드로젤은 PVA 첨가에 따라 strain을 가하기 전과 후의 차이가 더 커졌음에도 자가 치유 되어 초기값에 유사하게 도달하는 양상이 확인되었다(그림 3). 반면에 b-CP를 사용한 하이드로젤은 PVA가 첨가된 물질에 300%의 strain이 가해졌을 때부터 탄성 계수가 낮아졌고 이후 자가 치유되었으나 초기값까지 도달하지 못하였다(그림 4). 그러나 더 강한 strain을 가했을 때 균일한 값을 나타내어 적당한 자가 치유 특성을 확인하였다. 결과적으로 작용기 함유량에 따라 탄성 계수의 변화량이 달라지긴 하지만 큰 영향은 없었고 전체적으로 우수한 자가 치유력을 확인하였다.

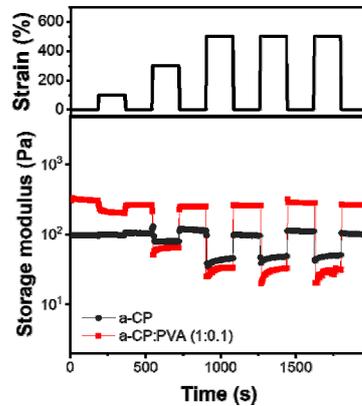


그림 3. a-CP의 자가 치유 그래프

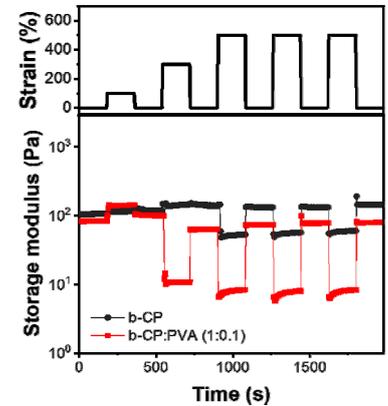


그림 4. b-CP의 자가 치유 그래프

## 3. 결론

본 연구에서는 카테콜 함유량이 다른 CP를 합성하고 PVA와  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ 를 첨가제로 사용하여 하이드로젤을 형성하였다. Rheometer를 이용하여 점탄성 계수 및 자가 치유력을 측정하고 작용기 함유량에 따른 영향을 확인하였다.

결과적으로 점탄성 계수는 카테콜 함유량이 높을수록 향상되었고 자가 치유 능력은 카테콜 함유량에 따른 큰 영향 없이 우수한 특성을 확인하였다. 현재 콘크리트 구조물의 내구성 향상을 위한 고분자 재료로서 추가실험을 진행중에 있다.

## 감사의 글

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

## 참고문헌

1. Choi SJ, Bae SH, Lee JI, Bang EJ, Choi HY, Ko HM. Effect of Bio-Inspired Polymer Types on Engineering Characteristics of Cement Composites. *Polymers*. 2022. p. 1808.
2. Chen Y, Li J, Lu J, Ding M, Chen Y. Synthesis and properties of Poly(vinyl alcohol) hydrogels with high strength and toughness. *Polym Test*. 2022. p. 107516.
3. Ryu JH, Choi JS, Park ES, Eom MR, Jo SG, Lee MS, Kwon SK. Chitosan oral patches inspired by mussel adhesion. *J. Control Release*. 2020. p. 57-66.
4. Narkar AR, Cannon E, Yildirim-Alicea H, Ahn K. Catechol-functionalized chitosan: Optimized preparation method and its interaction with Mucin. *Langmuir*. 2019. p. 16013-16023.