

## Gelatin Gel의 粘彈性에 관한 研究

鄭琦溶\* · 金南姬 · 劉銀娥 · 鄭美苑

梨花女子大學校 藥學大學\* · 誠信女子大學校 化學科

(Received November 25, 1981)

Ki Yong Chung\*, Nam Hie Kim, Eun Ah Yoo and Mi Won Chung

College of Pharmacy, Ewha Womans University\*, Seoul 120 and Department of  
Chemistry, Sungshin Women's University, Seoul 132, Korea

### The Viscoelastic Properties of Gelatin Hydrogel

**Abstract**—Rheological studies on the gelatin hydrogels were carried out by rheometer. In the temperature range of 32°~90°C, the viscosities of the gelatin hydrogels were measured. In order to observe the formation of gel structure, the stress-relaxation tests of the creep-curves were investigated. The structure of viscoelastic substance could be considered of a three dimensional crosslinked matrix. As the result viscoelastic coefficients were obtained by Maxwell element, which are correspond to the network structure. From the relationship between the stress-relaxation time and temperature, activation energy correspond to breaking the formation of gels was calculated to be 13.91kcal/mole.

Gelatin gel은 yogurt, ice cream, caramel, sausage 등의 식품에 첨가되는 외에도 의약품 제조의 기재 및 결합제로서 쓰이고 있으며 gelatin gel의 열가역성 때문에 유동학적으로도 많은 연구들이 행하여 지고 있음이 알려져 있다.

Watase<sup>1)</sup>는 gelatin 수용액에 당을 가하고 온도 변환했을 때 sol-gel로 가역 변화하는 현상을 초음파 흡수기기를 써서 측정한 바 있으며 또한 agar 및 gelatin gel이 3차원 network structure를 가지고 있는 것을 유동학적으로 해석하여 그 특성을 밝힌 바 있다.

Network의 分子 구조를 갖는 gelatin gel은 pH 변화 및 염의 농도를 변화시킬 때 상당히 민감한 반응을 나타낸다는 보고<sup>2)</sup>가 있다.

Yamaguchi<sup>3)</sup> 등은 gel의 성질과 첨가물 및 고분자 물질에 미치는 영향을 연구하였고 D. Fysh와 A. G. Ward<sup>4)</sup>는 gelatin의 묽은 용액이 전형적인 newtonian flow를 나타내는 유동 물질이며 C. H. Lee<sup>5)</sup>는 단백질 gel의 진한 용액은 pseudoplastic 물질로서 yield stress를 갖는다고 보고하였다.

Gel의 network structure는 amino acid의 2차 결합과 수소 결합으로 인한 3차원 결합으로서 완화 현상은 온도 상승으로 인하여 gel 구조가 무너지는 것으로 생각할 수 있다.

본 연구에서는 gelatin gel에 대한 점탄성적인 고찰을 하기 위하여 rheometer를 사용하여 응력을 변화시키면서 Creep curve를 얻었고 응력을 除去했을때 원상태로 되돌아 가는 creep-recovery 현상<sup>6)</sup>을 관찰하였다.

이 응력-변형의 곡선을 기기적 해석에 의하여 탄성, 점탄성, 점성 및 소탄성의 부분으로 나

누고 6-element model 을 이용하여 여기에 해당하는 각각의 상수를 구하였다.

Newtonian fluid는 점도에 의해서 유동성을 나타내며 여기서는 온도 변화를 시키면서 3% 및 25% gel의 점성도를 측정하여 각 상수와 사이에서 완화시간 ( $\tau$ )을 구하고  $\tau$ 값과 온도 사이의 관계로부터 gel의 구조 파괴에 대응할 것으로 보이는 活性化 energy를 산출하였다.

## 實驗 方法

장치 및 기기—1) Rheometer (NRM Model 2002J Fudohkogyo Co, Ltd, Japan)의 압축 시험(plunge No. 4)으로 각 gelatin gel에 대한 creep-curve를 얻었다.

2) 3% 및 25% gel의 viscosity는[viscometer bath (Sibata Code 5126-01)를 사용하여 각 온도별로 측정하였다.

실험재료—Gelatin powder (Wako Pure Chemical Industries, Ltd)를 증류수에 분산시켜 3% 및 25% (wg/100ml)의 농도로 혼합하고 32°C 정도(용해온도)로 가온 한뒤 toll baker에 붓고 실온에서 방치하여 일정한 형의 gelatin gel을 제조하여 시료로 하였다.

실험방법—1) 조제한 3%-gelatin gel을 압축 실험으로 5°~25°C까지의 온도 범위에서 5°C 간격으로 rheogram을 얻었고 이 rheogram을 Maxwell model을 병렬로 연결한 6-element model로 해석하였다.

이것으로부터 탄성(Hook's rule), 점탄성(Voigt body), 점성(Viscous flow) 및 소탄성(plastic flow)에 대응하는 상수를 얻었고 응력 완화현상을 해석하므로써 완화시간 ( $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4$ )을 산출하였고 응력 완화시간에 대한 온도 의존성으로부터 3%-gelatin gel의 구조가 파괴될 때의 활성화 energy를 산출하였으며 가한 응력과 완화시간 사이의 관계를 얻었다.

2) 조제한 3% 및 25%-gelatin gel을 viscosimeter bath를 사용하여 각 온도별로 점성도를 측정하였고 이로부터 온도와 점성도 사이의 관계를 얻었다.

## 結果 및 考察

점탄성 Gelatin Gel의 기기적 해석—Gelatin gel의 rheogram은 maxwell model 3개를 연결한 6-element model을 써서 Fig. 1과 같이 탄성, 점탄성, 점성, 소탄성 부분으로 나누었다.

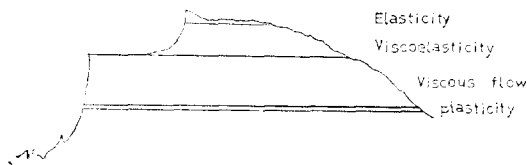


Fig. 1—Typical rheogram of 3%-gelatin gel.

Gelatin Gel의 응력-변형—점탄성 유체에 응력을 가하면 가한 응력에 비례해서 변형하며 응력을 제거하면 축적된 탄성 에너지는 풀려서(unfolding) 곧 원형으로 되돌아 가려고 한다. 즉 creep recovery phenomena가 생긴다.

Rheogram에 나타난 응력과 변형 사이의 관계를

Fig. 2에 나타내었다.

3% 및 25%-Gelatin Gel의 점성도—3%-gelatin gel은 제조후 50 시간이 지나서 완전히 성숙한 후에 온도 별로 각각의 점성도를 측정하였고 이를 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3을 보면 32°C~90°C까지의 온도 범위에서는 gelatin gel이 온도에 비례하여 점성도가 증가하였다.

이 현상은 既報<sup>7)</sup>에서 밝힌 바와 같이 Arrhenius 식과 잘 일치하였다.

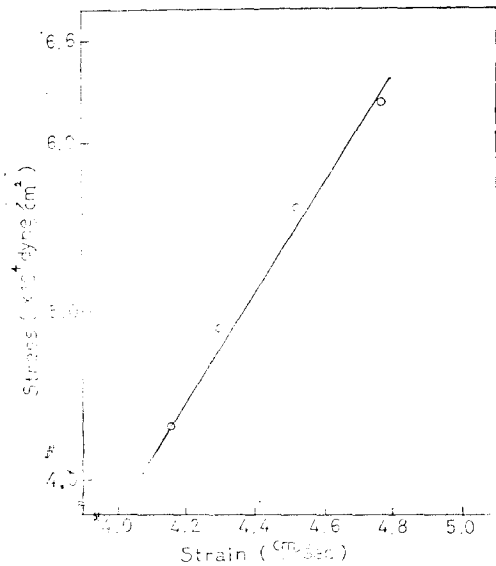


Fig. 2—The relation between stress and strain of 3%-gelatin gel.

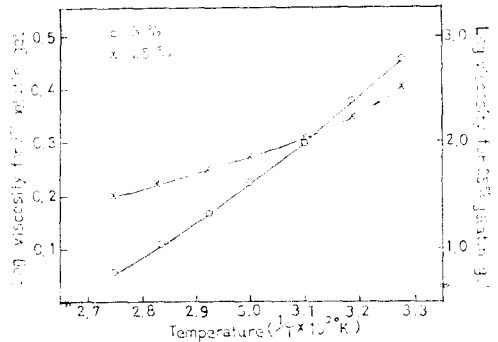


Fig. 3—Viscosities of 3% and 25% gelatin gels.

특성을 나타내었다.

이것은 gel을 구성하고 있는 gelatin 분자가 열에 의해서 자유로운 운동을 하므로서 수소 결합이 일부 깨어지며 network structure에 변화가 생기기 때문에 gel 구조의 층 밀리기 현상이 생긴다고 볼 수 있다.

**Gelatin Gel의 점탄성 계수**—점탄성 계수 E는 완화시간에 대응하는 상수로 열가역성 gelatin gel의 network와 밀접한 관계가 있다고 본다.

E<sub>1</sub>은 탄성률 (Young's modulus), E<sub>2</sub>는 점탄성 계수 (voigt body), E<sub>3</sub>는 newtonian liquid의 점성, E<sub>4</sub>는 yield stress를 갖는 소탄성 (plasticity)의 계수이다.

3%-gelatin gel의 일정한 strain-stress에 대한 relaxation young's modulus E<sub>r</sub>(t)은 다음과 같다.

$$E_r(t) = \sum_{i=1}^4 E_i \exp(-t/\tau_i)$$

$$\tau_i = \eta_i / E_i$$

Table I의 τ<sub>1</sub>, τ<sub>2</sub>, τ<sub>3</sub>는 각 element의 완화 시간으로서 τ<sub>1</sub> > τ<sub>2</sub> > τ<sub>3</sub>이다.

Table I—Constants in the mechanical model for 3%-gelatin hydrogels.

Temperature (°C)	Viscoelastic coefficient (×10 <sup>5</sup> )				Relaxation time (×10 <sup>-3</sup> )			
	E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>	E <sub>3</sub>	E <sub>4</sub>	τ <sub>1</sub>	τ <sub>2</sub>	τ <sub>3</sub>	τ <sub>4</sub>
5	3.97	2.58	1.87	2.33	7.35	4.78	3.46	0.43
10	3.88	2.16	1.64	3.78	7.46	4.60	3.49	0.80
15	5.16	1.61	1.28	2.02	10.1	3.16	2.51	0.45
20	9.86	1.85	1.33	2.54	24.7	4.63	3.33	0.64
25		1.65	1.39	3.63		18.3	15.4	4.03

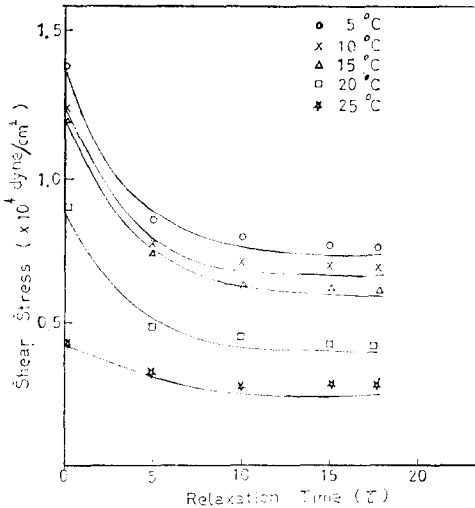


Fig. 4—The relationship between the stress vs. the relaxation time.

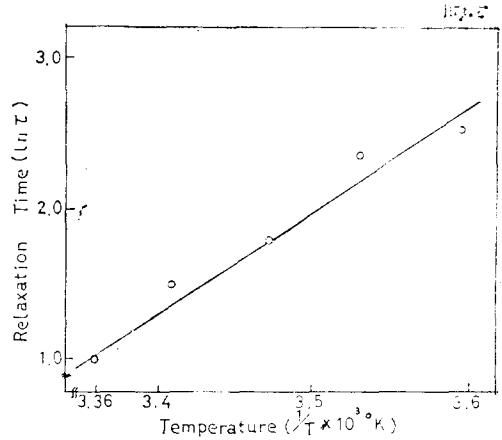


Fig. 5—The relation between relaxation time and temperature.

이때의 순간 탄성율은  $E_0 = \sum_{i=1}^n E_i$  이다.

**Gelatin gel의 완화곡선**—3%—gelatin gel에 일정한 응력을 가하면 network 구조가 시간에 따라 변형하며 가한 응력을 제거했을 때 완화 곡선이 얻어진다.

이 완화 현상을 시간에 대하여 도시하므로서 Fig. 4를 얻었다.

**Gelatin gel의 activation energy**—완화 시간과 온도 사이의 관계로부터 3차원 network structure를 형성하는 gelatin gel의 분자 chain이 공유 결합성이 아니라 2차 결합적 성격(평운 결합)을 갖고 있어서  $\tau$  값은 이 결합 부분이 우선적으로 절단되어 완화 과정에 대응하는 것으로 생각된다.

따라서  $\tau$  값이 온도에 미치는 영향을 알아보기 위하여  $\log \tau$ 를 시간에 대하여 도시하였고 이로부터 activation energy를 산출한 결과 13.91kcal/mole을 얻었다.

## 結 論

3%—gelatin gel에 대하여 온도를 조절하면서 rheometer를 사용하여 gel의 유동곡선을 얻었으며 이 creep-curve를 기기적으로 해석하여 점탄성에 해당하는 상수를 얻었고 3% 및 25% gelatin gel의 점성도를 측정하여 온도와의 관계로부터 Arrhenius 공식과 일치함을 알았다. 또한 creep-curve의 완화시간과 온도 사이의 관계로부터 gel 구조의 파괴에 대응하는 活性化 energy를 산출하였으며 그 결과는 13.91kcal/mole이었다.

## 文 獻

1. M. Watase, *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkashi*, **23**, 425(1976).
2. M. Watase, *Rheol. Acta.*, **25**, 556(1978).
3. Yamaguchi, *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkashi*, **25**, 268(1978).
4. J. D. Ferry, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2244(1948).

4. A.G. Ward, and P.R. Saunders, *Rheology*, Academic Press Inc., New York, 11 (edited by F. R. Eirich), 313(1958). J. B. Yannas, and A. V. Tobolsky, *J. Phys. Chem.*, 68, 3880(1964). A. S. Szczesniak, *J. Appl. Polymer, Sci.*, 8, 1391(1964).
5. C.H. Lee, *Korean J. Food Sci. Technol.*, 12, No.1(1980).
6. R.S. Lenk, *Plastic Rheology*, Maclaren, London, 205(1968).
7. N.H. Kim, *J. Sung Shin*, 13, (1980).