The Korean Journal of Rheology,
Vol. 5, No. 2, December 1993 pp.161-169

〈연구논문〉

Glucomannan의 유변학적 성질에 관한 연구

김남희 · 김경이*

성신여자대학교 자연과학대학 화학과, *서일전문대학 식품가공과

(1993년 10월 27일 접수)

A Study on the Rheological Properties of Glucomannan

Nam Hie Kim and Kyeong Yee Kim*

Department of Chemistry, Sungshin Women's University, Seoul 136-742, Korea
*Department of Food Manufacturing Process, Seoil Junior College, Seoul 131-206, Korea

(Received October 27, 1993)

요 약

Glucomannan(G.M.)은 Amorphophallus Konjac C. Koch의 tuber로부터 분리되었고, 이 G.M.은 다시 침전제로 메탄올을 사용하여 4단계로 분별되었다(F.1, F.2, F.3, F.4). 각 분별물들을 농도에 대하여 환산점도를 도시하여 고유점성도값을 구한 결과, 분자량이 높은 분별물이 낮은 분자량의 분별물에 비하여 직선으로부터 벗어남을 보였다. Low shear viscometer로 G.M. 용액의 viscosity를 측정하였고 농도와 zero shear specific viscosity의 logarithm을 도시한 결과 inflection point를 나타내었다. 이것은 G.M. 분자들의 coil overlap의 시작에서 기인한 것이고 묽은 용액에서 진한 용액으로의 전이행동은 임계농도, $C^*=4/[\eta]$에서 일어났고 이때의 zero shear specific viscosity는 10을 나타내었다. 또한 specific viscosity는 묽은 용액에 대해서는 $C^{1.4}$로써 변화하였고 진한 용액에서는 $C^{3.0}$으로 변화하였다. G.M.의 고체상태에 대한 유전성(ε', ε'')과 점탄성(C', C'')계수들을 액체질소 온도에서부터 150℃ 온도범위에 걸쳐 4단계로 film을 건조시키면서 10 Hz에서 측정하였다. G.M. film의 유전성과 점탄성의 허수부분은(ε'', C''), −100℃ 에서 peak를 나타내었고 이 peak는 hydroxy methyl기들의 회전 운동에서 생겨난 것이다. 건조시키지 않은 상태의 G.M. film의 유전성과 점탄성의 허수부분의 값들은 −50℃ 에서 물 분자의 운동에 의하여 생긴 peak를 보였다.

Abstract—Glucomannan, isolated from the tuber of Amorphophallus Konjac C. Koch, was washed by methanol and was fractionated into four fractions using methanol as a precipitant. Intrinsic viscosity was determined by Ubbelohde viscometer. The fraction of higher molecular weight showed a deviation from linerity in the plot of reduced viscosity against concentration with comparison to the fraction of lower molecular weight. The viscosity of glucomannan solution was observed by a low shear viscometer. The plot of the logarithm of the zero shear specific viscosity against the logarithm of the concentration of the glucomannan solution showed an inflection point. It was attributed to the commencement of the coil overlap of glucomannan molecules. The transition from dilute to concentrated solution behaviour occured at a critical concentration $C^*=4/[\eta]$, which corresponds to zero shear specific viscosity (η_{sp})=10. η_{sp} varied as $C^{1.4}$ for dilute solutions as $C^{3.0}$ for concentrated solutions. Dielectric and viscoelastic coefficients were observed at 10 Hz from the liquid nitrogen temperature to 150℃ for glucomannan in solid state. The imaginary part of dielectric (ε'') and viscoelastic (C'') properties of glucomannan showed a peak at −100℃ and this peak was caused by rotational motion of hydroxymethyl

groups. The values of ε″ and C″ for humid glucomannan film showed a peak at −50℃ and this peak was attributed to the commencement of molecular motion of frozen bound water molecule.

Keywords: glucomannan, intrinsic viscosity, zero shear specific viscosity, coil overlap, fractionation, shear rate, shear stress, film, dielectric constant, viscoelastic constant

1. 서 론

식품으로 널리 이용되고 있는 Glucomannan(G.M.)은 독특한 점탄성을 갖는 물질로서 β-1,4 결합된 mannose와 glucose로 구성[1]되어 있으며 mannose의 C_3 위치에 곁사슬[2]이 있고 소량의 acetyl기를 포함하는 다당류의 일종이다.

G.M.의 화학구조에 관한 연구로부터 Tsuji[3]는 G.M.의 주성분은 mannose의 polyanhydride인 mannan이라고 밝혔고 Maydea[4]는 가수분해액 중에서 mannose의 glucose 존재를 확인하였으며 이 물질을 glucomannan이라 명명하였다. Nishida[5, 6]는 당을 구성하는 물질들의 결합방식에 관한 연구와 G.M.의 산 가수분해액을 정량분석하여 mannose와 glucose의 비율을 정하였고 fructose는 포함하지 않는다고 밝혔다. G.M.의 알카리처리에 의한 불용화와 gel 형성의 관계는 이 화학구조만으로는 충분히 설명이 되지 않아, Sakurada[7]는 이 문제를 고분자의 결정구조의 측면에서 X-선 연구를 하여 G.M.의 결정구조는 α형과 β형이 있고 불용화는 α→β의 변화에 따라 일어나며 β형의 결정분해를 구성하는 단위격자는 3개의 hexose기로부터 이루어진다고 하였다. Doliyuka[8]는 G.M.의 낮은 농도 영역에서 점성 및 구성성분을 검토한 결과 지금까지와는 상당히 다른 견해를 보고하였다. 즉, G.M.의 주사슬에는 mannose, glucose외에 glucuronic acid와 hexose기의 비율이 1 : 20으로 포함되어 있고 acetyl기와 hexose기의 결합비율은 1 : 9이고, phosphoric acid기와 hexose기의 비율은 1 : 70이며 phosphoric acid기는 측쇄적으로 ethyl 결합하며 이들 결합은 G.M.의 수용성에 기여한다고 하였다. Smith[9] 등은 G.M.의 화학구조를 재검토하여 분자내 구조의 β-1,3 결합을 하는 분기구조를 발견하였고 Nakashima[10]도 G.M.을 과옥소산으로 산화시켜 그 화학구조를 검토하였으며 기본적으로는 Smith의 견해를 지지하면서 분기는 mannose의 C-3 위치에서 일어나고 분기의 사슬길이는 hexose잔기 11-16개라고 보고하였다. Kado[11]는 G.M.의 구성상의 배열 순서를 밝히는 목적으로 산 및 효소로 부분 가수분해를 한 결과, 주사슬을 구성하는 반복 단위는 G-G-M-M-M-M-G-M 또는 G-G-M-G-M-M-M-M으로 3몰의 glucose와 5몰의 mannose로 구성 몰비는 약 1 : 1.67이었다. 따라서 위의 결과들로부터 G.M.의 분자구조가 밝혀져 Fig. 1에 나타내었다.

G.M.의 묽은 용액은 고분자 전해질과는 달리 강한 겔 형태와 큰 값의 Huggins 상수를 가지며 이 성질은 한천, 젤라틴이 갖는 고분자 약전해질 성질과 유사하다. Maekaji[12]의 연구에서는 G.M.에 해리기가 존재할 가능성이 희박하다는 것을 밝혔고 환원점도 측정에서 고분자 전해질 물질이 갖는 극소점이 나타나지 않았음을 보였다. G.M.의 극한점성도는 Urea 용액 중에서 4 M 농도까지는 증가하였으나 그 이상의 농도[13]에서는 거의 일정한 값을 나타내었다. G.M.의 농도에 관한 온도의존성으로부터 구한 흐름의 활성화에너지는 6.5 Kcal/mol이며 이 값은 G.M.의 분자간 및 분자내의 수소 결합에

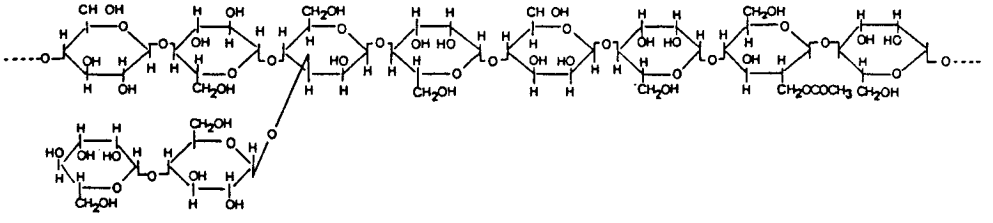

Fig. 1. Chemical structure of glucomannan.

필요한 크기로 사료된다. G.M.의 묽은 용액에 알카리를 첨가하는 경우에는 용액의 점성도는 시간이 경과함에 따라 감소하며 이때 알칼리의 농도가 높으면 점성도는 단조롭게 감소하고, 농도가 낮으면 불연속적으로 급격한 감소 혹은 증가현상을 나타낸다는 보고[14]가 있다.

G.M.의 진한 용액은 Hirai[15]에 의하면 일종의 탄성체와 유사한 성질을 나타내며 탄성율과 농도와의 관계를 보면 glucomannan 용액 8%까지는 탄성율이 농도의 3.9승 배에 비례하고, 8-40%까지는 탄성율이 농도의 1.7승 배에 비례하였는데 전자의 영역에서는, 고분자간의 결합이 적게 이루어져서 완전한 gel이 형성되지는 못하였고 후자의 영역에서는, 사슬형 고분자 화합물의 microbrown 운동이 일어나지 않고 모든 분자간 결합이 탄성에 기여하는 것이라고 생각된다. 탄성율과 농도의 곡선에서 농도를 100%로 연장하였을 때의 탄성율은 10^7 dyne/cm^2이였고 이 값은 많은 다른 고분자 화합물[16]들의 탄성율인 $10^6 \sim 10^8$ dyne/cm^2 범위와 유사하였다. G.M.의 탄성율의 온도의존성은 5~25℃ 사이에서는 농도에 무관하게 탄성율이 전체적으로 저하하였고 25℃ 이상에서는 G.M.의 탄성율은 농도에 따라 각기 다른 양상을 나타내었다. 농도가 진한 경우에는 25℃ 부근에서부터 급격히 증가하고 묽은 경우에는 단조롭게 감소하였으며 중간 농도에서는 25~50℃ 부근에서 곡선이 평형 모양을 나타내다가 50~60℃를 지나면 급격히 감소하였다. 이 과정은 amylopectin이나 carboxy methyl cellulose의 나트륨염 등의 경우와 유사한 현상이며 이것은 일정 농도 이상에서 나타나는 entropy 탄성체의 특성이라고 생각된다.

Maekaji[17]는 gel화 메카니즘을 반응속도론의 측면에서 관찰하여 gel화의 유도기 반응을 지배하는 것은 수산화이온이며 이 반응의 활성화에너지로부터 유도반응이 탈 acetyl화 반응임을 밝혔다. 탈 acetyl화 율은 G.M.의 농도가 낮을수록, 수산화이온농도가 높을수록, 그리고 사용된 이온의 peptization이 클수록 높게 나타났으며 즉, 이탈하는 acetyl기의 양이 많아질수록 gel 형성이 잘 진행되었다. 이 사실로부터 유도기는 gel 형성에 필요한 탈 acetyl화 반응의 시간이라고 말할 수 있다. 탈 acetyl화에 의해 G.M.은 gel로 되는데 이는 화학결합같은 강한 결합에 의해 형성된 것은 아니라고 생각된다. G.M. gel이 thiocynate, urea 등으로 쉽게 sol로 되고 이때 화학구조에는 전혀 변화가 생기지 않으며 유동적 특성 또한 알칼리처리전의 용액과 거의 같고 gel화된 G.M.의 X선적 구조(β형)가 알칼리를 처리하지 않은 G.M. 수용액을 탈수 건조한 경우와 비슷하다는 사실[18] 등을 고려하면 gel화는 주로 G.M. 분자간의 수소 결합에 의한 것이라 생각된다. G.M.의 gel화 메카니즘은 알칼리처리에 의해 acetyl기를 잃은 나선상의 G.M.이 분자간의 수소 결합에 의하여 부분적으로 결정화되고 그것을 결정점으로 하여 망상구조체를 형성하는 것이다.

G.M. gel의 유동학적 성질에 관한 측정은 식품으로써의 품질평가 혹은 제조공정의 관리에 필요한 실용적인 것이 많이 시행되고 G.M.의 분자구조나 분자 운동상태에 관한 연구도 현재 진행중이나 분자량별로 분별된 상태의 연구는 아직까지 그 보고가 거의 없는 상태이다. G.M.은 고분자의 일종으로 기본단위는 같으나 분자의 크기에 따라 비슷한 분자량을 갖는 단위체를 대략적으로 분리하는 것은 가능하며 이와 유사한 연구가 agarose에 대하여 보고되어[19] 있다. 따라서 G.M.의 intrinsic viscosity 값을 정확히 구하고 또한 재현성있는 고유의 유동학적 성질들을 측정하기 위하여서는 분자량분포 범위가 넓게 퍼져 있는 이 고분자 물질을 가능한한 비슷한 크기별로 fraction을 시켜야만 한다. 본 연구에서는 G.M.을 침전법으로 fractionation하여 분자량별로 sample을 제조하여 F1, F2, F3, F4로 하고 시료로 사용하였다. G.M.의 묽은 용액상태의 성질에 대한 관찰은 ubbelohde viscometer를 사용하여 흐름에 대한 속도로부터 intrinsic viscosity를 구하고 용매로는 4M-Urea와 증류수를 사용하였다. Low shear viscometer[20]를 이용하여 Shear rate에 따르는 Shear stress로부터 얻은 환원점도와 농도와의 관계에서 intrinsic viscosity를 구하여 ubbelohde로 측정한 값과 비교하였고 환원점성도와 농도의 logarithm에 대한 도시로부터 inflection point를 관찰하였다. 이를 다시 coil overlap parameter인 $C\cdot[\eta]$와 환원점성도의 logarithm에 관하여 도시한 결과 coil overlap과 침투의 시작을 나타내는 C^* transition을

얻었다. 그리고 G.M.의 구조와 물성간의 관계를 알아보기 위하여 고체상태에서의 분자운동을 관측하였고 Piezotron을 사용하여 유전상수(ε′, ε″)와 점탄성상수(C′, C″)를 구하고 이로부터 분자운동에 미치는 linkage들의 영향을 연구하였다.

2. 실 험

2.1. 시료

2.1.1. Konjac glucomannan flour의 제조

Sample로는 일본 히로시마에서 수확된 Amorphophallus Konjac의 알뿌리가 사용되었다. 이 재료를 세척한 후 5 mm 두께로 자르고 freeze-drier RL-1000(Kyowa shinku Co.)로 건조시키고, 이 건조된 조작들은 분쇄하여 가루로 만들고 60~100 mesh를 분별해서 메탄올과 diethylether로 supernatant가 깨끗해질 때까지 씻고 공기 건조시켜 97% glucomannan을 포함하는 분말을 얻었다.

2.1.2. Glucomannan의 fractionation

Glucomannan 10 g을 2 *l*의 증류수에 녹이고 20시간 동안 강력 교반기를 교반시킨 후 원심분리(8,000 rpm, 10℃, 1 hour)하여 녹지 않는 부분을 제거하였다. 이 액에 3 *l*의 메탄올을 일시적으로 가하여 침전물을 얻고, 이 침전물을 2 M-KSCN에 녹인 후 원심분리하여 완전히 녹은 상태의 용액을 얻고 탈이온수로 투석막을 이용하여 티오시안산 이온이 검출되지 않을 때까지 투석시켰다. 이 용액에 메탄올을 뷰렛을 이용하여 0.5 ml/min 속도로 떨어 뜨리면서 교반시키고 투명, 혹은 혼탁한가를 정확히 관찰하고 침전이 생기기 시작하는 점에서 단계별로 분리하여 각 단계마다 5~6시간 방치 후 원심분리시켜 침전물을 얻고 2M-KSCN에 녹인 후 티오시안산이온이 검출되지 않을 때까지 투석시키고 동결 건조기에서 건조시켜 백색의 섬유 모양인 고체를 얻어 각 시료를 F1, F2, F3, F4로 표시하였다.

2.2. 기기

Piezotron(Toyo Seiki Seisakusho, Ltd.)
Freeze-dryer RL-1000 (Kyowa Shinku Co.)
Ubbelohde viscometer
Low shear rate viscometer

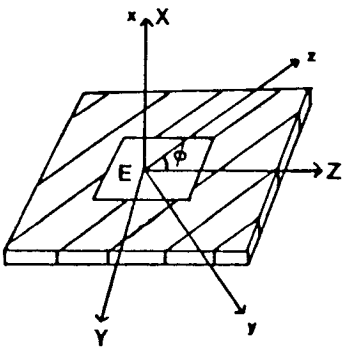

Fig. 2. Film sample and rectangular coordinates for piezoelectric measurements. The film is drawn along the z axis and the strain is applied along the z axis; E, Electrode; φ, the angle between the z axis and the z axis (fixed as π/4 in the work).

Centrifuge(Sorvall RC-5B Refrigerated Centrifuge, Du Pont Instruments)
Vacuum evaporator(JEE-4X No, IEE4X-1)

2.3. 방법

2.3.1. Intrinsic viscosity 측정

각 fraction별로 solvent(Distilled Water, 4M-Urea)에 따라 0.025%-0.1% 농도 범위에서 Ubbelohde viscometer를 이용하여 용액이 떨어지는 시간을 측정하여 이로부터 intrinsic viscosity를 측정하였다. 매우 낮은 농도 범위여서 온도가 일정하게 유지되어야 하므로 fluctuation이 0.01℃ 내외가 되도록 보정하였다(25.4± 0.01℃). 또한 용액의 정확한 농도를 구하기 위하여 증량병의 무게를 재고 10 ml의 G.M.의 각 용액을 붓고 다시 무게를 잰 후 고체시약만 남을 때까지 vacuum oven에서 건조시키고 농도를 확인하였다.

2.3.2. Low shear viscometer에 의한 zero shear specific viscosity 측정

각 fraction(F2, F3, F4, Un.F) Sample을 0.03~0.07% solution으로 제조하여 coaxial cylinder에서 5 rpm(5.5 sec^{-1}) shear rate에 따르는 shear stress를 구하여 zero shear specific viscosity를 측정하였다. 이때 F1은 낮은 shear rate에서 범위를 넘어서서 측정할 수가 없었다.

2.3.3. Piezotron 측정

Glucomannan powder를 물에 녹이고 메탄올로 재침전시켰다. 그 후 다시 물에 녹이고 Teflon제 샤르에서 100 μm 두께(2 mm×20 mm)의 film을 만들었다. 점탄성 측정은 10 Hz에서 신축 진동법으로 행하였고 film은 각각 100℃, 120℃, 140℃, 160℃에서 40분 동안 가열 건조시켰다. Dielectric constant는 film의 양면에 gold를 진공 증착시켜 액체질소로 −180℃~150℃ 사이로 조절하여 측정하였고 viscoelastic constant도 같은 조건에서 측정하였다. Film sample과 rectangular coordinates가 Fig. 2에 나타나 있다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Fraction 상태에 따르는 glucomannan의 intrinsic viscosity

Ubbelohde viscometer를 이용하여 각 fraction별로 solvent(Distilled Water, Urea)에 따라 100 ml/g에서 intrinsic viscosity값들을 측정한 결과는 각 재료의 η_{sp}/Conc.와 농도 사이의 도시로부터 Fig. 3, Fig. 4에 나타내었다. Intrinsic viscosity는 zero 농도까지 외삽하여 얻었고 높은 분자량의 fraction은 낮은 분자량의 fraction에 비하여 농도에 대한 reduced viscosity의 도시에서 직선으로부터 벗어남을 보였다. Table 1에서 urea와 증류수 용매에서의 intrinsic viscosity값들을 비교한 결과 urea가 더 활동적인 peptizer임을 알 수 있었고 이는 Maekagi[13]가 실험한 결과와 일치하였다. 각 재료의 값의 범위가 10을 넘는 것으로 보아 glucomannan의 분자량 분포범위가 넓은 것을 추측할 수 있었다.

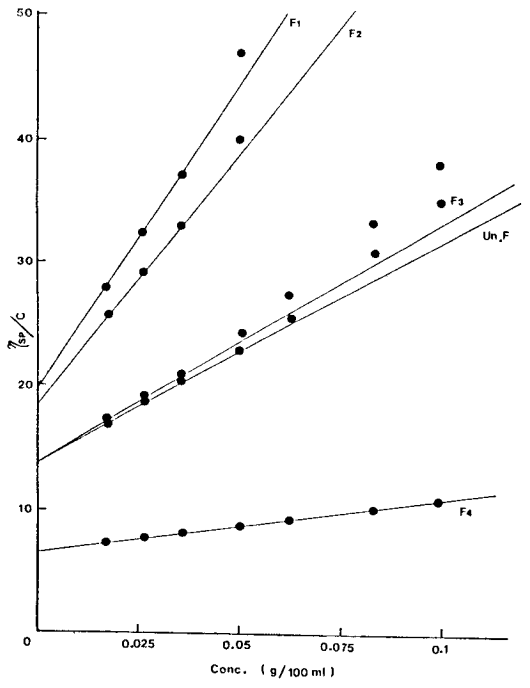

Fig. 3. The plot of η_{sp}/C of Glucomannan with distilled water solvent.

3.2. 농도에 따른 zero shear specific viscosity

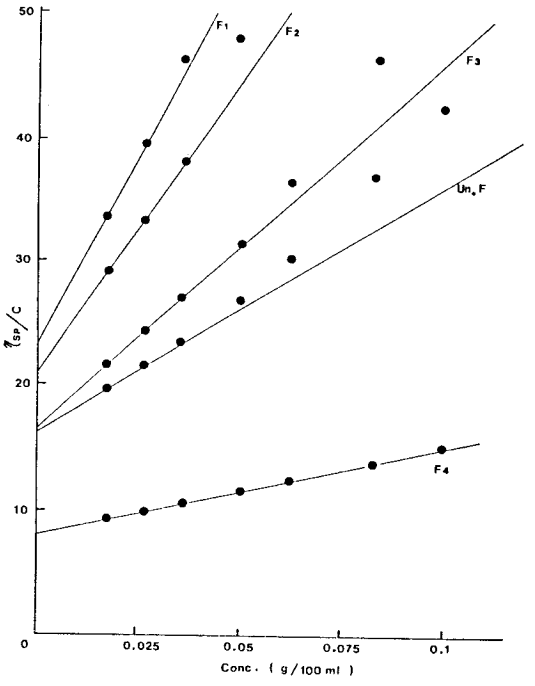

Fig. 4. The plot of η_{sp}/C of Glucomannan with urea solvent.

Table 1. Intrinsic viscosity of Glucomannan

(100 ml/g)

Fraction	F1	F2	F3	F4	
Intrinsic viscosity	19.5	18.6	14.0	6.5	(solvent: D.W.)
	23.2	20.8	16.6	8.0	(solvent: Urea)

Un.F, F2, F3, F4의 solution을 low shear viscometer로 shear rate에 따르는 shear stress 측정치로부터 $\tau=\eta\cdot\gamma$에 대입하여($\eta_{sp}=\eta-\eta_s/\eta_s$)을 구하였다. 이로부터 η_{sp}/C와 C에 대한 도시를 Fig. 5에 나타내었고 외삽하여 intrinsic viscosity를 구하여 ubbelohde viscometer로 측정한 값을 비교한 결과 매우 유사하여 정제 fractionation 과정이 잘 분류되었음을 확인할 수 있었다.

Fig. 6은 random coil glucomannan 용액에 대한 zero shear specific viscosity의 농도 의존을 나타내었다. log C에 대한 log η의 도시는 specific critical concentration(C*) 위에서는 기울기에 있어 현저한 증가를 보였다. 이와 유사한 η_{sp}의 행동은 다른 고분자 용액들에 대해서도 잘 알려져 있고 이 성질은 각 고분자들이 고립된 coil로써 존재하는 묽은 용액 상태에서, 각 chain의 총 hydrodynamic volume이 그 용액의 volume을 넘는 진한 용액으로의 전이에 기인한다. 즉 C*는 coil overlap과 침투의 시작을 나타낸다고 보며 이는 진하고 묽은 농도 범위의 기준이 되고 있으며, 관찰에 있어서 이 결정은 중요한 조건이 되고 있다. Fig. 7에서 보인 바와 같이

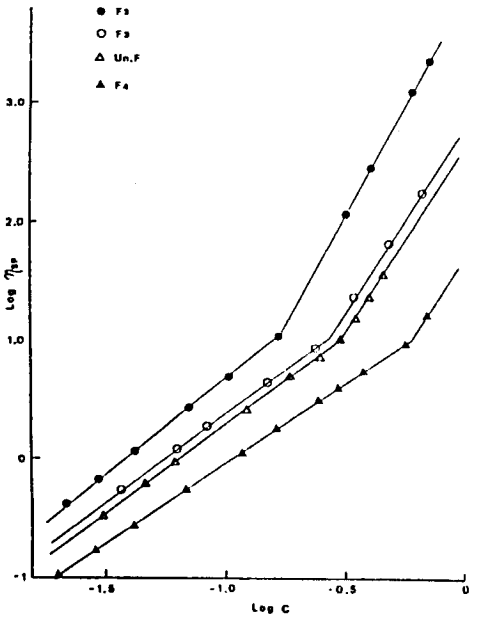

Fig. 6. Concentration dependence of zero shear specific viscosity (η_{sp}) for each fraction Glucomannan.

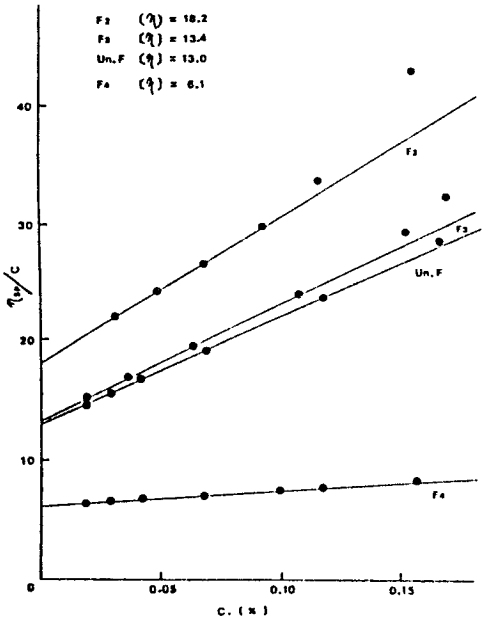

Fig. 5. η_{sp}/C versus C of Glucomannan with distilled water solvent by Low shear viscometer.

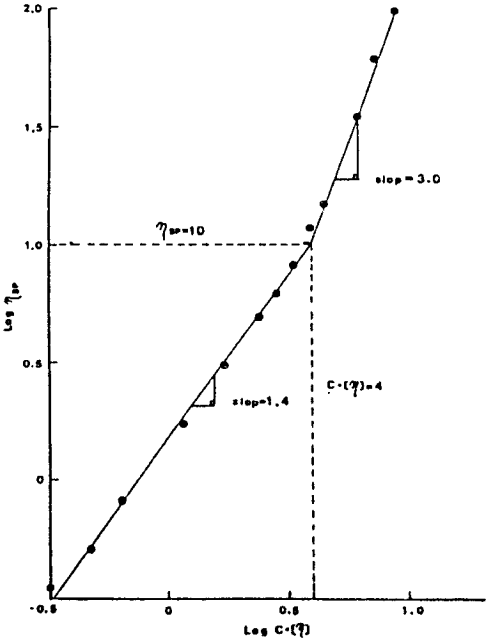

Fig. 7. Variation in the zero shear specific viscosity of unfractioned Glucomannan solution with the degree of occupancy of space by the polymer coils (characterised by the coil-overlap parameter $C\cdot[\eta]$).

C* transition은 C·[η]의 값이 4에 접근하는 점에서 일어났다(즉 C*=4/[η]). Coil overlap의 이 정도에서의 specific viscosity는 변함없이 10에 가깝고 묽은 용액에서는 $\log \eta_{sp}$와 $\log C\cdot[\eta]$의 도시에서 기울기는 1.4 근처이었으며 진한 용액에서는 3.0으로 증가하였다. 이 값은 Graessley[21]가 monodisperse polymer melts에서 측정한 η_o이 $Mw^{3.4}$에 따라 변하는 값과 유사하였다. 무질서한 다당류의 대부분이 C*=4/[η]일 때 $\eta_o \approx 10$을 갖고 이 값은 높고, 낮은 농도에서 다음과 같은 식으로부터 계산되었다.

concentrated solution $\eta_o \approx \eta_s(C\times[\eta])^{3.0}/10$

dilute solution $\eta_o \approx \eta_s\{1.5(C\times[\eta])^{1.4}+1\}$

이 식들은 Fig. 7의 직선식들로부터 유도되었고 Morris식[22]과 일치함을 알았다.

3.3. Glucomannan film의 유전성과 점탄성 성질

Nishinari[23-26] 등은 다당류의 구조와 물성과의 관계를 알아보기 위하여 구조 단위가 동일하나 결합양식이 다른 amylose, pullulan, dextran에 대하여 고체 상태에 있어서의 분자 운동을 관측하였다. 본 연구에서는 이들 연구의 일환으로 구조 단위가 다른 glucomannan film 상태에 있어서의 물성을 알아보았으며 glucomannan 시료는 gas chromatography 분석으로 mannose와 glucose의 비율이 63 : 37임을 알았고 MAS-NMR의 결과 acetyl기는 거의 존재하지 않음을 알 수 있었다.

유전성 측정은 1.0 cm×2.0 cm film의 양면에 진공증착한 전극에 10 Hz의 전장을 주어 복수 유전율 $\varepsilon^*=\varepsilon'-i\varepsilon''$[a]을 구하고 점탄성 측정은 두께 약 100 μm로 제조된 0.15 cm×1.8 cm film에 대하여 10 Hz에서 신축 진동법에 의하여 $C^*=C'+iC''$[b]을 구하였고 그 식들을 다음에 나타내었다.

a) $$\varepsilon^*=1130\times\frac{t}{a}\times\frac{1}{A}(V_R-iV_I)$$

a : area, t : thickness, A : gain

V_R : Real Value, V_I : Ideal Value

b) $$C^*=\frac{1.82\times10^3}{4.85\times10^6}\times\frac{L}{t\times w}\times\frac{\alpha_{\Delta L}}{\alpha_f}\times\frac{1}{A}(V_R-iV_I)$$

t : thickness, L : length, w : width, A : gain

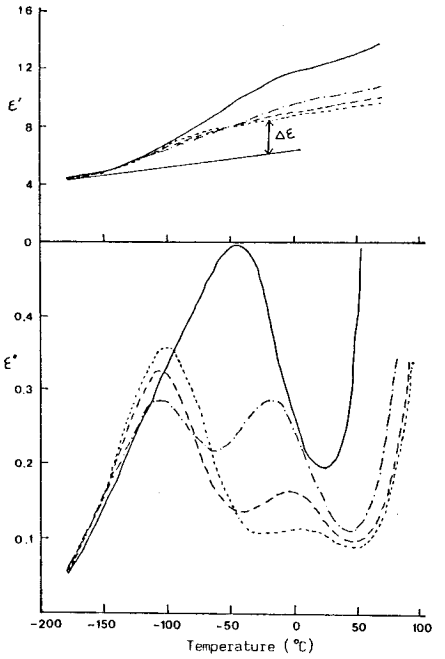

Fig. 8. Temperature dependence of dielectric constant of G.M. film of various moisture levels.
— heated at 100℃ for 40 min
-·- heated at 120℃ for 40 min
--- heated at 140℃ for 40 min
··· heated at 160℃ for 40 min

α_F : stress value(50), $\alpha_{\Delta L}$: strain value(2)

Fig. 8에서 유전성은 100℃에서 건조시킨 시료는 −50℃ 부근에서 큰 ε″의 peak를 나타내었고 건조되어 감에 따라 −50℃ 부근의 peak는 약해지고 −100℃ 부근의 peak는 커졌다. 50℃ 이상에서 ε″가 급격하게 증가하는 것은 다른 물질의 점탄성의 경우와 같고 −50℃ 부근의 peak는 amylose와 pullulan, dextran 등의 경우와 같이 물분자의 운동인 것으로 생각된다. Real part의 유전성(ε′)은 분자운동이 활발치 않은 저온에서는 건조 온도에 그다지 영향을 받지 않았다. 이 점근선과 충분히 건조한 고온에서의 값과의 차이는 유전완화 강도를 나타내고 있다. Glucomannan의 Δε값은 약 2.2이고 glucose만으로 된 다당류(amylose 3.0, pullulan 1.4, dextran 0.83)와 비교하여 amylose보다 작지만 pullulan, dextran보다 다소 큰 값이다. 이 시료는 acetyl기를 포함하지 않으므로 Δε의 크기는 주로 hydroxymethyl기의 회전운동에 기인하는 것으로 생각

된다. 즉 glucomannan의 Δε는 1,6 결합을 하기 위하여 hydroxymethyl기가 적은 pullulan이나 dextran에 비하여 크게 나타났다. Two-site transition theory에 따라 유전완화강도 Δε는 ε_o(유전상수의 낮은 진동수한계)와 ε_∞(높은 진동수한계)와의 차이로써 다음에 나타난 식으로 구해진다.

$$c)\ \Delta\varepsilon=\frac{4\pi N(\Delta\mu)^2}{3\kappa T}\times\frac{\varepsilon_\infty+2^2}{3}\times\frac{3\varepsilon_o}{2\varepsilon+\varepsilon_\infty}\times\frac{K}{(1+K)^2}$$

N : 분자당 쌍극자 단위수

Δμ : 전이에 의해 유도된 진공내에서의 쌍극자 모멘트 차이

κ : Boltzmann 상수

K : 전이의 평형상수(=exp(Δs/κ)×exp(−ΔE/κT))

본 연구에서는 앞에서 구한 것과 같이 유전완화강도를 Fig. 8에 나타난 유전상수의 점근선과 충분히 건조한 값과의 차이로부터 구한 결과 그 값이 2.2였다. Fig. 9에서 점탄성은 amylose, pullulan의 점탄성[24, 25]과 같이 유사한 결과를 보였다. 즉 건조되지 않은 glucomannan은 유전성과 같이 −50℃ 부근에서 결합수에 의한 C″의 큰 peak를 보였고 건조함에 따라 이 peak는 감소하여 −100℃ 부근에서 hydroxymethyl기의 회전 운동에 따른 peak가 나타났다. C′의 수치는 낮은 온도에서는 수분이 많은 쪽이 크지만 이것은 소량의 물분자의 존재에 따라 결정구조가 안정화되기 때문인 것으로 생각된다. 그러나 C′의 수치는 약 −20℃ 이상이 되면 반대로 높은 온도에서 건조한 쪽이 커지며 이때 물은 가소제로 작용한다고 본다. 즉 점탄성은 온도의 상승에 따라 감소하였지만 액체 질소 온도 부근에서는 보다 강하게 건조된 film이 습기가 많은 film과 비교하여 작은 값을 나타내었는데 이것은 다른 다당류 또는 단백질의 경우와 같았다. 또한 습기있는 sample에 대한 ε″와 C″의 값들은 −50℃ 근처에서 큰 peak를 보였고 이것은 물의 존재 영향이라 생각되었으며 건조된 film들에 대해서 hydroxymethyl groups의 rotation에 기인한 peak는 −100℃ 근처에서 나타났다.

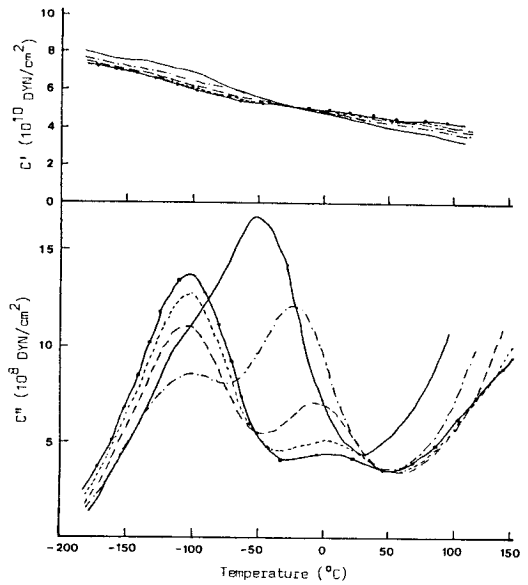

Fig. 9. Temperature dependence of viscoelastic constant of G.M. film of various moisture levels.
— not dried
-·- heated at 100℃ for 40 min
--- heated at 120℃ for 40 min
··· heated at 140℃ for 40 min
-·- heated at 160℃ for 40 min

4. 결 론

4.1. Fraction에 따르는 intrinsic viscosity

Ubbelohde viscometer로 측정한 환산 점성도를 농도에 대하여 도시하여 얻은 intrinsic viscosity값은 19.5(F1), 18.6(F2), 14.0(F3), 6.5(F4), in distilled water, 23.2(F1), 20.8(F2), 16.6(F3), 8.0(F4) in aqueous urea solution이었고 이로부터 urea가 더 활동적인 peptizer임을 알 수 있었다. 그리고 값의 범위가 10을 넘는 것으로 보아 glucomannan의 분자량 분포범위가 넓음을 알 수 있었다.

4.2. 농도와 zero shear specific viscosity 관계

Low shear viscometer로 측정하여 얻은 intrinsic viscosity값은 ubbelohde viscometer로 측정한 값과 매우 유사하여 정제 및 분류과정이 적절하였음을 알았고 zero shear specific viscosity와 농도와의 관계에서는 많은 다른 고분자 용액들과 유사한 행동을 보여 specific critical conc.(C★) 위에서는 기

울기에 있어 현저한 증가를 나타내었다. 즉 C*는 coil overlap과 침투의 시작을 나타내며 zero shear specific viscosity와 coil overlap parameter인 C·[η]와의 관계에서 C*는 C·[η]의 값이 4에 가까운 점에서 일어났고 coil overlap의 dilute 용액에서는 기울기가 1.4이었고 concentrated 용액에서 3.0으로 증가하였다.

4.3. Glucomanan film의 유전성과 점탄성 성질

유전성 측정에서 ε″의 −50℃ 부근의 peak는 amylose, pullulan, dextran의 경우와 같이 물분자의 운동인 것으로 사료되고 유전완화 강도는 Δε=2.2로 amylose보다는 적지만 pullulan, dextran보다 다소 큰 수치이며 Δε의 크기는 주로 hydroxymethyl기의 회전운동에 기인하는 것으로 생각된다. 점탄성 측정에서 C″는 유전성 측정에서와 같이 −50℃ 부근에서 큰 peak를 나타내었고 이 peak는 건조됨에 따라 감소하였고 −100℃ 부근에서 hydroxymethyl기의 회전운동에 따르는 peak가 나타났다. C′의 수치는 낮은 온도에서는 수분이 많은 쪽이 크게 나타나지만 이것은 소량의 물분자의 존재에 따라 결정구조가 안정화되기 때문이다. 그러나 약 20℃ 이상이 되면 반대로 건조된 쪽이 커지게 되며 이보다 고온에서는 물은 plasticizer로서 작용하게 된다.

참고문헌

1. K. Kato, K. Matsuda, *Agric. Biol. Chem.*, **33**, 1446 (1969).
2. M. Maeda, H. Shimahara, N. Sugiyama, *Agric. Biol. Chem.*, **44**, 245 (1980).
3. C. Tsuji, *J. Coll. Agr. Tokyo. Imp. Univ.*, **2**, 103 (1895).
4. M. Mayeda, *Mitteil. Med. Gesellsch. Tokyo*, **25**, 518 (1911).
5. K. Nishida and H. Hashima, *J. Dep. Agric. Kyushu Imp. Univ.*, **2**, 277 (1930).
6. 西田屹二, 羽鳥秀雄, 農化, **6**, 991, 1065 (1930).
7. 桜田一郎, 淵野桂六, 工化, **36**, 320, 324, 1586 (1933).
8. 鳥潟博敏, 日化, **72**, 166, 373 (1951).
9. F. Smith and H.C. Srivastava, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 1715 (1959).
10. 中島敏彦, 前川一之, 松山東雲學園研究論集, **3**, 117 (1967).
11. K. Kato and K. Matsuda, *Agr. Biol. Chem.*, **37**, 2045 (1973).
12. 前梶健治, 九州大學農學部學位請求論集 p. 37 (1981).
13. K. Maekaji, *Agric. Biol. Chem.*, **38**, 315 (1974).
14. 鳥潟博敏, 日化, **72**, 373 (1951).
15. 平井西夫, 日化, **75**, 685 (1954).
16. 後藤廉平, 平井西夫, レオロジーとその應用, 共立出版株式會社, 東京, p. 173 (1975).
17. 前梶健治, 農化, **52**, 251 (1978).
18. 桜田一郎, 渕野桂六, 工化, **36**, 320 (1933).
19. M. Watase, K. Nishinari, *Rheol. Acta* **22**, 580-587 (1983).
20. E. Fukada and M. Kaibara, Thrombosis Res. Suppl. II, 8, 49 (1976).
21. W.W. Gralessley, The entanglement concept in polymer rheology, Advances in Polymer Science, Vol. 16. Berlin, Springer-Verlag (1974).
22. E. Morris, R. Culter, A.N. Ross-Murphy, Carbohydr. S.B., Rees, D.A. Polym., 1, 5 (1981).
23. K. Nishinari and E. Fukada, *J. Polym. Phys. Ed.*, **18**, 1609 (1980).
24. K. Nishinari, H. Horiuchi and E. Fukada, *Pep. Prog. Polym. Phys. Jpn.*, **23**, 759 (1980).
25. K. Nishinari, N. Shibuya and K. Kainuma, *Makromol. Chem.*, **186**, 433 (1985).
26. K. Nishiari and A. Tsutsumi, *J. Polym. Sci. Poly. Ed.*, **22**, 95 (1984).