

Carboxymethyl Chitin 수용액의 임계농도와 유동방정식

박성민 · 이근태 · 김상무*

부산수산대학교 식품공학과 · *강릉대학교 수산자원개발학과

The Critical Concentration and Flow Equation of Aqueous Carboxymethyl Chitin Solution

Seong-Min PARK, Keun-Tai LEE and Sang-Moo KIM*

Department of Food Science and Technology, National Fisheries University of Pusan, Pusan 608-737, Korea

*Department of Fisheries Resources Development, Kangnung National University, Kangnung 210-702, Korea

To elucidate the flow properties of carboxymethyl chitin (CM-chitin), the critical concentration and flow equation of aqueous CM-chitin solution were investigated. The concentration of 0.8% appeared to be the critical concentration. So interaction occurred between polymer chains in the CM-chitin solutions had the higher concentration than 0.8% but not in lower than 0.8%. 0.5% CM-chitin solution was revealed as a newtonian flow but 1.0% CM-chitin solution showed a pseudoplastic flow. Flow constants of 3.0% CM-chitin solution were 0.0908cp for η_{∞} , 770cp for η_0 , 0.81 for β and 0.36 for n . Therefore, flow equation of 3.0% CM-chitin solution was as follow;

$$\eta = 0.1 + \{770 / (1 + 0.81D^{0.36})\}$$

Key words : CM-chitin, critical concentration, newtonian flow, pseudoplastic flow, flow equation

서 론

전보 (Park et al., 1995)에 이어 수용성 chitin 유도체인 carboxymethyl chitin (이하 CM-chitin)의 고유점도 및 유동특성을 밝혀 식품의 기능특성 변화 또는 조절 그리고 생산공정의 설계 등과 같은 식품산업 분야에 효과적으로 이용하기 위하여 CM-chitin 수용액의 유동특성 중 임계농도와 유동방정식에 대하여 조사하였다.

재료 및 방법

1. CM-chitin의 조제
전보 (Park et al., 1995)와 같은 방법으로 CM-

chitin을 조제하여 실험에 사용하였다.

2. 점도 측정

비점도와 고유점도는 전보 (Park et al., 1995)와 같이 Ubbelohde형 모세관 점도계를 사용하여 아래의 식으로부터 구하였다.

$$\text{Relative viscosity}(\eta_{rel}) = \eta / \eta_s$$

$$\text{Specific viscosity}(\eta_{sp}) = (\eta - \eta_s) / \eta_s = \eta_{rel} - 1$$

$$\text{Reduced viscosity}(\eta_{red}) = (\eta - \eta_s) / C \cdot \eta_s = \eta_{sp} / C$$

$$\text{Intrinsic viscosity}([\eta]) = \lim_{C \rightarrow 0} (\eta_{sp} / C) = (\eta_{red})_{C \rightarrow 0}$$

η_s : 용매의 점도, η : 용액의 점도, C:용액의 농도

그리고 CM-chitin 용액 (3.0%)의 유동방정식을 구하기 위하여 측정된 점도는 원추평판형 회전점도

계 (Brookfield DV-II+C/P)를 사용하여 25°C에서 회전 속도를 0.3rpm에서 100rpm까지 변화시키면서 측정하였다.

결과 및 고찰

1. CM-chitin 용액의 임계농도

고분자 용액에서 분자량과 점도의 관계는 분자량이 임계분자량보다 클 경우에 점도는 분자량의 3.4승에 비례하여 증가하며, 임계분자량보다 낮은 분자량에서는 분자량의 1~2.5승에 비례하여 증가한다는 사실은 잘 알려져 있다 (Mitchell et al., 1986). 즉 임계분자량을 기준으로 점도의 분자량 의존성이 달라진다는 것이다. 농도의 경우에도 임계농도를 기준으로 고농도에서와 저농도에서 점도의 농도 의존성은 달라진다는 것이 관찰되었다 (Morris et al., 1980). 일정한 분자량을 가진 고분자의 고유점도를 측정하여 각 농도와 고유점도를 곱한 값 (환원농도)의 대수값과 대응하는 비점도의 대수값의 관계를 작도하여 보면 어느 점에서 갑자기 기울기가 변하는 것이 나타난다. 이러한 현상은 임계농도 이상의 농도에서는 고분자 사슬의 얽힘에 의해 그물구조를 형성하기 때문에 나타나는 것이다. CM-chitin 수용액의 임계농도를 구하기 위하여 비점도를 측정하여 위의 방법으로 작도한 결과는 Fig. 1에 나타내었다. 결과에서 구한 CM-chitin의 환원농도는 2.5이었으며 따라서 임계농도는 0.8% (w/v) 이었다. 즉 0.8% (w/v) 이하의 농도에서는 CM-chitin의 분자사슬간 상호작용이 일어나지 않고, 0.8% 이상에서는 사슬간 상호작용의 존재가 확인되었다. 그리고 환원농도가 2.5보다 작은 영역에서 직선의 기울기는 1.036이었으며, 2.5보다 큰 영역에서는 2.667이었는데 이 기울기는 분자 사슬간의 위상이 겹쳐지는 정도를 나타내는 것으로 2.5이상에서의 사슬간 위상겹침이 2.5이하에서보다 약 2.5배 정도 높은 것으로 나타났다.

위의 임계농도 0.8% 전후에서 분자간 사슬얽힘이 일어나는지 여부를 확인하기 위하여 0.8% 이하는 0.5% CM-chitin 용액, 0.8% 이상은 1.0% 용액의 점도를 측정하였다. 0.5% 용액의 경우 전단속도가 증가하여도 점도는 일정한 뉴턴 유동을 나타내어 (Fig. 2) 분자간 사슬얽힘 현상이 일어나지 않는 것으로 밝혀

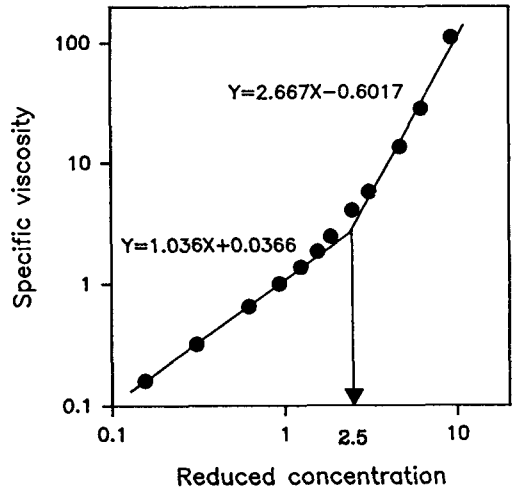


Fig. 1. Variations in specific viscosity with reduced concentration.

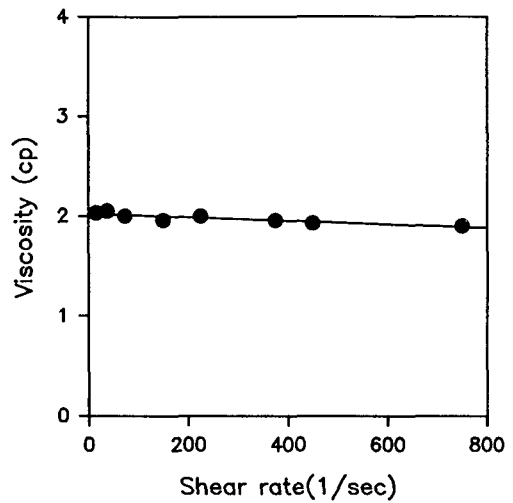


Fig. 2. Changes in viscosity as a function of shear rate for 0.5% CM-chitin solution.

졌으며, 1.0% 용액의 경우 점도는 전단속도가 낮은 영역에서 급격히 감소한 후 일정하게 유지되는 의가 소성 유동을 보여 (Fig. 3) 분자간 사슬얽힘이 일어나는 것으로 나타났다.

2. CM-chitin 용액의 유동방정식

일반적으로 고분자 용액의 유동특성을 나타내기 위해서 아래의 식과 같은 지수법칙을 이용한 점도와 전단속도와의 관계를 이용하고 있다 (Doublrier et al., 1981).

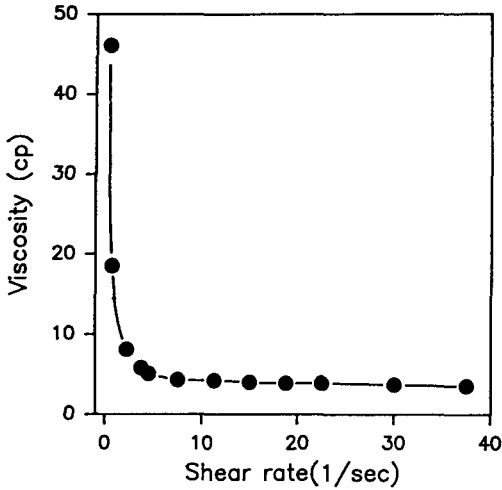


Fig. 3. Changes in viscosity as a function of shear rate for 1.0% CM-chitin solution.

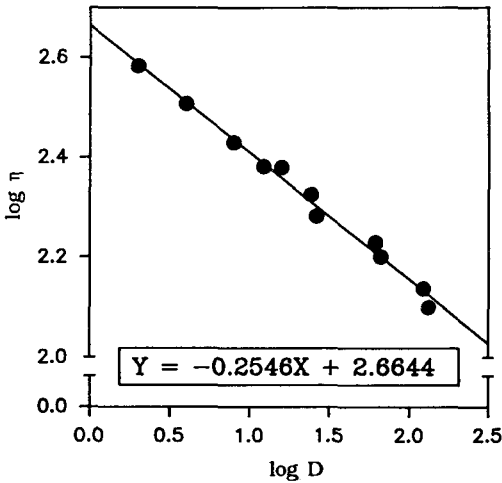


Fig. 4. Power law relationship for 3.0% CM-chitin solution.

$$\eta = kD^{m-1} \dots\dots\dots (1)$$

여기서 k는 용액의 점조도지수 (consistency index) 이고, m은 용액의 유동거동지수 (flow behaviour index)이다. 3.0% CM-chitin 용액의 점조도지수와 유동 거동지수를 구하기 위하여 위의 방법으로 전단속도와 점도의 대수값을 취하여 이들의 상관관계를 Fig. 4에 나타내었다. 회귀분석을 통해 Y축의 절편은 2.6644이었으며, 기울기는 -0.2546이었다. 이것으로부터 계산한 3.0% CM-chitin 용액의 점조도지수는 462이었으며, 유동거동지수 m은 0.7454이었다.

그러나 위의 방법은 좁은 전단속도에서는 비교적 잘 일치하나 넓은 범위의 전단속도에서는 잘 맞지 않는 단점이 있어 개량된 유동방정식이 필요하다. Cross (1965)는 넓은 범위의 전단속도에서 유동특성을 해석하기 위하여 Ree-Eyring 유동방정식 (Mitchell et al., 1986)을 개량한 다음과 같은 유동방정식을 제안한 바 있다.

$$\eta_0 - \eta_\infty = (\eta - \eta_\infty)(1 + \beta D^n) \dots\dots\dots (2)$$

3.0% CM-chitin 용액의 유동상수 η_0 , η_∞ , β 및 n을 구하기 위하여 (2)식을 바꾸어 쓰면

$$\eta_0 \left(1 + \frac{\eta_\infty}{\eta_0} \beta D^n \right) = \eta(1 + \beta D^n) \dots\dots\dots (3)$$

과 같이 된다. 이때 충분히 낮은 전단속도에서는 $\frac{\eta_\infty}{\eta_0} \beta D^n \ll 1$ 이므로 (3)식은

$$\frac{\eta_0}{\eta} = 1 + \beta D^n \text{ 또는 } \frac{1}{\eta} = \frac{1}{\eta_0} + \frac{\beta D^n}{\eta_0} \dots\dots\dots (4)$$

이 된다. 즉 점도의 역수와 전단속도의 n차승과는 직선적인 관계에 있음을 알 수 있다. 3.0% CM-chitin 용액에서 구한 n은 0.36이었으며, 이 때의 직선식은 절편이 0.0013이고, 기울기는 0.0011이었다 (Fig. 5). 따라서 절편으로부터 전단속도가 0일 때의 점도인 η_0 는 770cp이었다.

그리고 전단속도가 무한대일 때의 점도 η_∞ 를 구하기 위해 (2)식을 변형하면

$$\eta = \eta_\infty + \{(\eta_0 - \eta) / \beta\} D^{-n} \dots\dots\dots (5)$$

으로 된다. 이 식은 점도 η 가 $(\eta_0 - \eta)D^{-n}$ 의 1차식이므로 절편으로부터 η_∞ 를 구할 수 있으며, 기울기로부터는 β 를 구할 수 있다. 3.0% CM-chitin 용액의 경우 절편은 0.0908cp이었으며, 기울기는 1.2328이었다 (Fig. 6). 따라서 η_∞ 는 0.0908이고, β 는 0.81이었다. 이와 같이 구한 3.0% CM-chitin 용액의 유동상수 η_∞ , η_0 , β 및 n은 각각 0.0908 (≈ 0.1)cp, 770cp, 0.81, 0.36이었다. 따라서 3.0% CM-chitin 용액의 유동방정식은

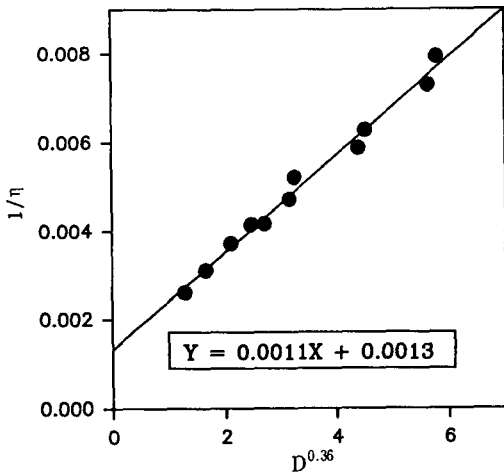


Fig. 5. η_0 and β for 3.0% CM-chitin solution using $1/\eta = 1/\eta_0 + \beta D^n/\eta_0$, where η =apparent viscosity at shear rate D , η_0 =apparent viscosity at zero rate of shear, β =constant associated with the rupture of linkages, D =rate of shear, and n is a dimensionless constant.

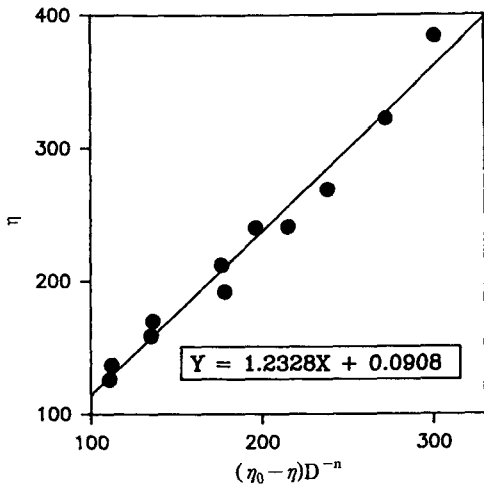


Fig. 6. η_∞ for 3.0% CM-chitin solution using $\eta = \eta_\infty + \{(\eta_0 - \eta)/\beta\} D^{-n}$, where η =apparent viscosity at shear rate D , η_∞ =apparent viscosity at infinite rate of shear, η_0 =apparent viscosity at zero rate of shear, β =constant associated with the rupture of linkages, D =rate of shear, and n is a dimensionless constant.

$$\eta = 0.1 + \{770 / (1 + 0.81 D^{0.36})\} \dots \dots \dots (6)$$

으로 나타낼 수 있다.

완성된 유동방정식과 실제 측정된 결과를 비교하기 위해 Fig. 7에 나타내었다. 그림에서 나타난 바와 같이 거의 일치하고 있어 Cross (1965)의 방법으로 CM-chitin 용액의 유동특성을 규명할 수 있다고 판단된다. Cross (1965)는 3.0% sodium carboxymethyl cellulose 수용액의 유동상수를 구하기 위하여 n 을 2/3으로 정하였으며, 이때의 η_∞ 는 0.05cp, η_0 는 8cp, β 는 0.03이었다고 보고하였다. 3.0% CM-chitin 용액의 β 가 sodium carboxymethyl cellulose 용액보다 훨씬 큰 것은 3.0% CM-chitin 용액의 전단 의존성이 매우 크다는 것을 말한다. 즉 낮은 전단속도에서도 사슬구조의 파괴가 매우 급속히 진행되는 특성을 가지고 있음을 말하는 것이다.

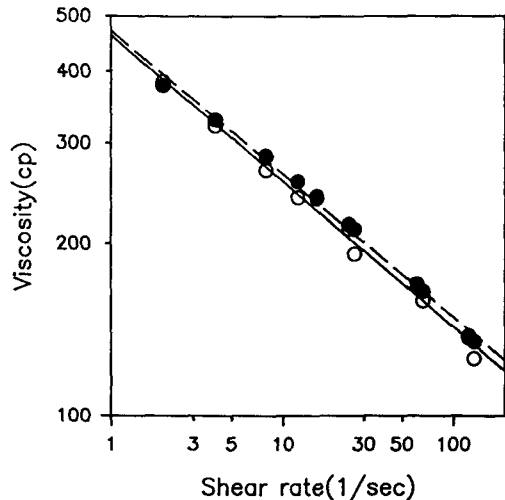


Fig. 7. Comparison of flow curve through experiment (○) with theoretical curve*(●) for 3.0% CM-chitin solution. *predicted as the $\eta = 0.1 + \{770 / (1 + 0.81 D^{0.36})\}$, where η =apparent viscosity at shear rate D , and D is a rate of shear.

요 약

CM-chitin의 고유특성 및 유동특성을 밝혀 효과적으로 식품산업에 이용하기 위하여 CM-chitin 수용액의 유동특성 중 임계농도와 유동방정식을 조사하였다. 물에서 CM-chitin의 환원농도는 2.5이었으며, 이 때의 임계농도는 0.8% (w/v)이었다. 즉 0.8% 이하의 농도

에서는 분자사슬간 상호작용이 일어나지 않았으며, 0.8% 이상에서 상호작용이 일어나는 것으로 나타났다. 0.5% CM-chitin 용액은 전단속도가 증가하여도 점도는 일정하게 유지되는 뉴우튼 유체의 특성을 보였으며, 1.0% 용액은 전단속도가 증가하면 점도가 낮아지는 의가소성 유체의 특성을 보였다. 3.0% CM-chitin 수용액의 유동상수 η_{∞} , η_0 , β 및 n 은 각각 0.0908 (≐ 0.1)cp, 770cp, 0.81, 0.36이었다. 따라서 3.0% CM-chitin 수용액의 유동방정식은 $\eta = 0.1 + \{770 / (1 + 0.81D^{0.36})\}$ 으로 나타낼 수 있다.

참 고 문 헌

Cross, M.M. 1965. Rheology of non-newtonian fluids; A new flow equation for pseudoplastic systems. *J. Colloid Sci.*, 20, 417~437.
 Doublier, J.L. and B. Launay. 1981. Rheology of

galactomannan solutions; Comparative study of guar gum and locust bean gum. *J. Texture Studies*, 12, 151~172.
 Mitchell, J.R. and D.A. Ledward. 1986. Functional properties of food macromolecules. Elsevier Applied Science Pub., New York, pp. 1~78.
 Morris, E.R., D.A. Rees and E.J. Welsh. 1980. Conformation and dynamic interactions in hyaluronate solutions. *J. Molecular Bio.*, 138, 383~400.
 Park, S.M., K.T. Lee and S.M. Kim. 1995. The configuration and polyelectrolyte behavior of carboxymethyl chitin in low concentration solution. *J. Korean Fish. Soc.*, 28(4), 451~456 (in Korean).

1995년 11월 10일 접수

1996년 1월 6일 수리