

키토산/폴리디아릴디메틸암모늄클로라이드 전기감응성 고분자 하이드로겔의 굽힘 거동에서 물 상태에 따른 영향 분석

윤성길¹, 김선정^{1,2}, 김인영², 김선일²

¹한양대학교 생체인공근육 창의연구단

²한양대학교 공과대학 전기제어생체공학부

(Received March 16, 2007. Accepted May 23, 2007)

Effect of Water State in Electroactive Chitosan/Poly (Diallyldimethylammonium Chloride) Hydrogels on Bending Behavior at Various pH Conditions

Seong Gil Yoon¹, Seon Jeong Kim^{1,2}, In Young Kim², Sun I. Kim²

¹Creative Research Center for Bio-artificial Muscle, Hanyang University

²Division of Electrical, control, biomedical engineering, Hanyang University

Abstract

A interpenetrating polymer network (IPN) hydrogel, composed of chitosan (CS) and poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDADMAC) was prepared, which exhibited electrical sensitive behavior. The swelling behavior of the CS/PDADMAC SIPN hydrogel was studied by immersion of the gel into various pH buffer solutions, and their stimuli response in electric fields also investigated. In order to clarify the relationship between the equilibrium swelling ratio and bending behavior of the SIPN hydrogels, the state of water in the SIPN hydrogel was also investigated using differential scanning calorimetry (DSC).

Key words : interpenetrating polymer network: electro-sensitive polymers: state of water

I. 서 론

지능형 재료(smart materials)로 불려지고 있는 고분자 하이드로겔은 특유한 형태 때문에 관심을 받고 있는 물질로서, 삼차원적 구조를 가지며, 친수성이며, 특히 온도나 pH와 같은 수용액상의 환경 변화 하에서 녹지 않고 많은 양의 유체를 함유 할 수 있다는 특성을 가지고 있다.

이러한 지능형 고분자 하이드로겔은 온도, pH, 용매의 조성, 이온의 농도 및 전기장과 같은 외부 자극변화에 따라 그들의 부피나 형태가 가역적으로 변화한다[1-4]. 이렇듯, 외부 자극의 변화에 의해 변형을 나타내는 시스템을 화학기계적 (chemomechanical) 시

스템이라고 하며, 이 시스템은 화학적 에너지를 기계적인 일로 변환하는 것으로써, 근육이나 모양체의 움직임 등 생체 내에서 찾아 볼 수 있는 시스템이다.

특히, 전기적 자극에 의하여 형태 및 부피 변화를 일으키는 시스템의 것을 전기감응성 고분자(electroactive polymer)라고 정의 하고 있으며, 최근 들어, 전기감응성 고분자 하이드로겔은 약물전달 시스템, 분리, 센서, 생체모사 에너지 전환 장치, 근육과 유사한 액추에이터, 로보틱스 등과 같은 의료분야, 약학분야, 음식분야, 농업분야, 화공분야, 기계공학분야 등에서 상당한 관심을 가지고 있는 물질로서 각광 받고 있다.

고분자 하이드로겔의 사용에 관하여 많은 연구가 진행되고 있으나, 반응성 및 공정성 등과 같은 한계를 가지고 있다. 이러한 단점을 극복하기 위한 연구가 많이 진행되고 있으며, 상호침투가교화 고분자 (interpenetrating polymer network) 제조방법을 통해 이 점을 보완 하였다. 상호침투가교화고분자는 두 물질의 조합으로써

Corresponding Author : 김선정
Seongdong P.O. Box 55, Seoul 133-791, Korea
Tel : +82-2-2220-2321 / Fax : +82-2-2296-5943
E-mail : sjk@hanyang.ac.kr

공중합이나 블렌딩와는 구별되는 것으로, 한 고분자가 중합 또는 가교된 후 그 고분자의 존재 하에서 다른 고분자가 중합되는 것을 말하며, 여러 고분자 시스템의 효과적인 조합으로 사용 할 수 있다.

본 연구에서는, 전기감응성 특성이 뛰어난 폴리디아릴디메틸암모늄클로라이드 (PDADMAC)와 전기감응성 및 기계적 물성이 우수한 키토산(chitosan)의 전기감응성 고분자 하이드로겔을 합성, 분석 하였다.

키토산은 새우나 게와 같은 갑각류의 껍질로부터 얻을 수 있는 천연 고분자인 키틴 (chitin)을 디아세틸레이션 (deacetylation) 하여 얻은 물질로써, 생체적합성 (biocompatibility), 약품의 생물에 대한 영향 (bioactivity), 무독성 (nontoxicity), 상처치료 능력의 개선 (wound healing) 등 유용한 물질로 많이 알려져 있다[5]. 또한, 하이드록실 (hydroxyl) 그룹과 아미노 (amino) 그룹과 같은 작용기를 가지고 있어서 의공학적인 응용부분에 상당히 좋은 물질로써 알려져 있다[6,7].

디아릴디메틸암모늄클로라이드(DADMAC)는 물에 녹는 네 개의 암모늄 그룹을 가진 화합물로써, 수처리 공정, 종이 제조, 광산업 및 바이오 분야에 많이 사용되는 물질로 널리 알려져 있다. 이 물질의 가교 고분자인 폴리디아릴디메틸암모늄클로라이드는 물에 녹지 않으며, 수천 배의 물을 흡수할 수 있는 능력을 가지고 있으나, 고분자 사슬 내에 높은 전하 농도 (high charge density)를 가지고 있어서[8] 전기감응성은 매우 좋으나, 기계적 강도가 약하다는 치명적인 단점을 가지고 있다. 이러한 단점을 보완하기 위하여, 앞에서 언급한 기계적 물성이 우수한 키토산과 상호침투가교화 방법을 이용하여 새로운 종류의 전기감응성 고분자 하이드로겔을 제조 하였다.

제조된 새로운 종류의 전기감응성 고분자 하이드로겔의 pH 변화에 따른 팽윤 특성 (swelling property)과 굽힘 특성 (bending property)을 분석하였으며, 좀 더 엄밀한 연구를 위하여, 물의 상태와 굽힘 특성과 어떠한 관계가 있는 지를 비교 분석 하였다.

II. 실험방법

A. 키토산/폴리디아릴디메틸암모늄클로라이드 전기감응성 고분자 하이드로겔의 제조

키토산을 물/아세트산 (99:1 wt.%) 용액에 5 wt.% 되도록 용액을 만들어 디아릴디메틸암모늄클로라이드 단량체와 함께 6 시간 동안 충분히 녹이면서 혼합시킨다. DADMAC를 키토산의 존재 하에서, 개시제인 과산화이황산 암모늄(ammonium peroxydisulfate), 가교제인 메틸렌비스아크릴아미드(N, N'-methylenebisacrylamide) 그리고 상온 가속제인 테트라메틸에틸렌디아미드(N,N,N',N'-tetramethylethylene diamine)를 이용하여 충분히 혼합시킨다. 사용된 개시제와 가속제의 양은 디아릴디메틸암모늄클로라이드 단량체의 1 wt.%, 가교제는 3 mol%를 사용 하였다. 이 용액을 유리 페트리 접시에 부어, 24

시간 동안 반응을 시킨 후, 상온에서 용매 증발법 (solvent evaporation)을 이용하여 필름 시료를 얻었다. 이 시료는 건조 후, 수 차례 증류수를 이용하여 세척 하였다.

B. 측정방법

팽윤 정도 (Swelling Ratio)

제조된 샘플의 팽윤 정도는 pH의 변화에 따른 특성을 분석 하였다. 초기의 샘플의 무게를 측정 후, 각기 다른 pH의 버퍼 용액에 담근 후 평형에 도달 했을 때의 무게를 측정 하여 아래의 식에 넣어 계산 하였다.

$$\text{팽윤 정도 (\%)} = ((W_e - W_d) / W_d) \times 100 \quad (1)$$

여기서, W_e 는 평형에 도달 했을 때의 무게이며, W_d 는 초기의 건조된 상태에서의 무게이다.

굽힘 특성 (Bending Property)

Figure 1에 나타난 바와 같이, organic glass case에 각각의 pH 버퍼 용액을 채운 후, 30mm 떨어진 두 탄소 전극에 전기를 인가하여 변화된 모양을 관찰 하였다. 샘플은 $20 \times 5 \times 0.3 \text{mm}^3$ 의 크기를 가지고 있으며, 상온에서 실험 하였다. 샘플의 한쪽 끝을 고정하고, 전기를 인가하였을 때, CCD 카메라를 이용, 굽힘 정도를 각도로 읽음으로써 분석 하였다.

물의 상태 (State of Water)

본 연구에서, 제조된 하이드로겔 내의 물의 상태를 자유물 (free water)와 결합물 (bound water)로 분류하여 분석을 하였다. 자유물은 고분자의 분자들과 수소 결합과 같은 결합이 없는 자유로운 물로 정의되며, 결합물은 고분자의 분자들과 수소결합을 통하여 결합된 자유롭지 못한 물을 일컫는다. 자유물과 결합물은 용융 엔탈피 (melting enthalpy)를 이용하여 계산할 수 있다.

제조된 샘플을 각각의 pH 용액에 충분히 팽윤 시킨 후, -20 oC

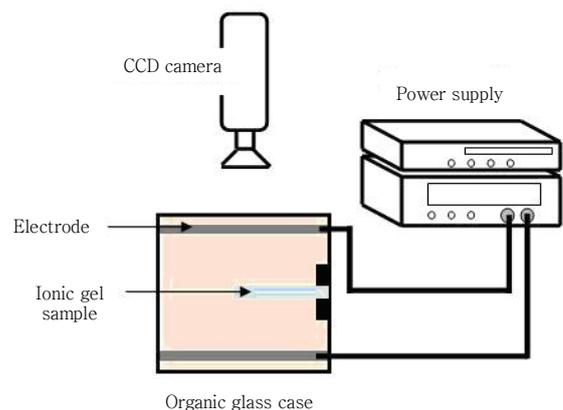


그림 1. 굽힘 특성 측정모식도

Fig. 1. Scheme of measurement system of bending angle

표 1. pH에 따른 자유물의 용융열과 자유물의 비율

Table 1. effect of pH on heat of fusion and free water composition of the hydrogel

pH	Q_{endo} (J/g)	Free water (%)
2	175.02	52.30
4	94.70	28.30
6	112.04	33.48
7	70.62	21.11
8	60.32	18.03
10	51.29	15.33
12	29.53	8.83

에서 10분 동안 유지하여 샘플내의 물을 열게 하였다. 이 샘플을 N2 환경 하에서 -20 oC 에서 20 oC 까지 5 oC/min의 속도로 승온 시켰다. 각각 물의 상태는 시차열분석기 (DSC)를 이용하여 얻은 용융 엔탈피를 이용하여 계산 하였다. [9]

$$W_b (\%) = W_t - W_f = W_t - (Q_{endo} / Q_f) \times 100 \quad (2)$$

여기서 W_t 는 팽윤 정도를 나타내고, W_b 는 결합된 물의 양, W_f 는 자유물의 양을 나타낸다. Q_{endo} 와 Q_f 는 각각 하이드로겔 내의 자유물과 순수한 얼음 (79.9 cal/g)의 융합열 (heat of fusion) 을 나타낸다.

III. 결 과

제조된 키토산/폴리디아릴디메틸암모늄클로라이드 전기감응성 고분자 하이드로겔의 특성을 분석하기 위하여, 상온에서, 2~12의 서로 다른 pH 조건 하에서 팽윤 특성과 굽힘 특성을 분석 하였다.

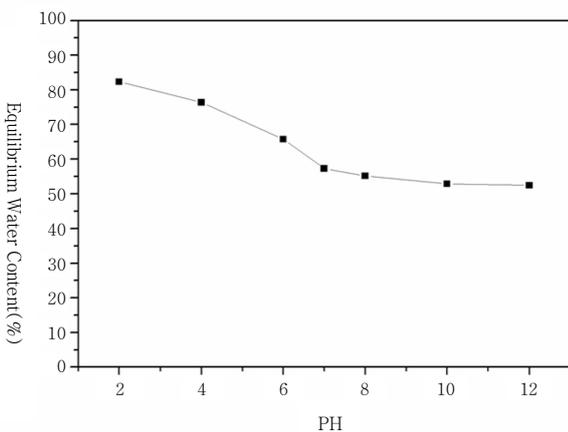


그림 2. pH 변화가 샘플의 팽윤 정도에 미치는 영향
Fig. 2. Effect of pH variation on equilibrium water content of the hydrogel

제조된 샘플의 pH 변화에 따른 팽윤 정도를 figure 2에 나타내 고 있으며, 제조된 샘플은 pH 2에서 팽윤 정도가 제일 크고, 7까지 감소한다는 것을 확인 할 수 있다. 이는 낮은 pH에서 양의 전하를 나타낸 키토산이 분자 사이의 반발력에 의하여 더 많은 양의 물을 흡수하는 것과 같은 경향을 나타내고 있으며, 하이드로겔 내부의 많은 양의 전하된 이온 그룹에 의한 삼투압과 전하 반발력에 의해 팽윤이 증가한다는 결과로 알려져 있다[10]. 다시 말해 이는 산성 용액에서, 키토산의 아미노그룹 (-NH₂)의 양자화 (protonation) 와 수소결합의 해리에 의해 하이드로겔이 팽윤되어 진다고 할 수 있다. 반면에, 높은 pH 조건하에서는 낮은 농도의 H⁺에 의하여 -NH₃⁺ 그룹이 -NH₂로 바뀌어 수소결합이 증가되어 팽윤 정도 가 작아진다고 설명할 수 있다.

이러한 pH에 매우 민감한 본 하이드로겔은 pKa (NH₃⁺ ↔ -NH₂) 6.5를 가진 키토산의 특성[11]에 의한 것으로 야기 된 것으로 간주된다.

제조된 키토산/폴리디아릴디메틸암모늄클로라이드 전기감응성 고분자 하이드로겔의 전기감응성 특성은 Figure 1의 장치를 이용하여 측정하였으며, 전기장이 인가되었을 때, 샘플은 명확하고 빠른 굽힘 특성을 나타냄을 확인 할 수 있었었다. 전기장에 제거 되었을 때 원래의 위치로 돌아가는 것을 확인 할 수 있었으며, 또한 두 전극의 극을 바꾸었을 때 반대 방향으로 굽힘 하는 것을 확인 할 수가 있었다. 이러한 고분자 하이드로겔의 굽힘 현상은 이온의 전압으로 야기된 것 (voltage-induced motion)으로 고분자 한 면이 확장되고 다른 면은 수축됨으로써 일어나는 것으로써 일반적으로 알려져 있다[12-14].

10V의 전압 하에서 pH에 따른 평형 굽힘 각도 (equilibrium bending angle)의 변화를 Figure 3에 나타내고 있다. 낮은 pH 조건에서 높은 팽윤 정도에 의하여 이온/전자들이 이동할 수 있는 공간이 커 짐에 따라 이동이 더 빠르고 쉽게 이동 할 수 있음으로 인 하여 Figure 3와 같은 굽힘 특성을 확인 할 수 있었다.

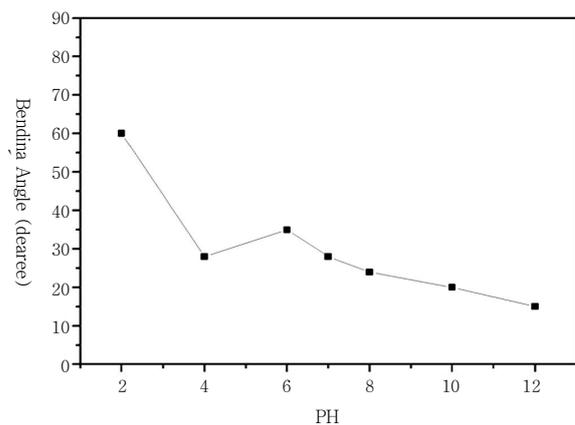


그림 3. pH 변화가 샘플의 평형 굽힘 각도에 미치는 영향
Fig. 3. Effect of pH variation on bending angle of the hydrogel

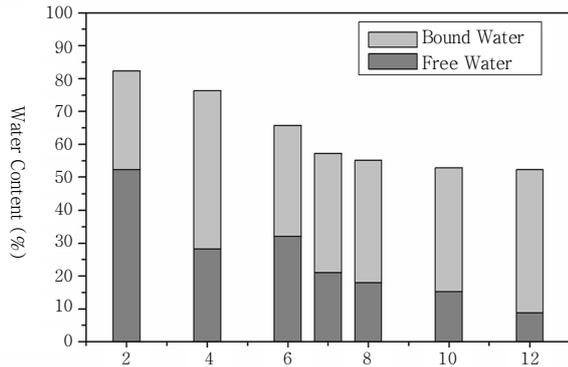


그림 4. pH에 따른 샘플의 팽윤된 정도와 물의 상태
 Fig. 4. effect of pH on degree of swelling and state of water

본 연구에서는, 여러 pH 조건 하에서의 팽윤 특성과 굽힘 각도와 관계를 좀 더 명확히 하기 위하여, 제조된 전기감응성 고분자 하이드로겔 내부의 물의 상태에 대하여 자유물과 결합된 물로 구분하여 분석 하였다.

팽윤된 전기감응성 고분자 하이드로겔에서 자유물의 비율은 DSC로부터 얻은 용융열량의 비율을 계산함으로써 얻을 수 있으며, Table 1에 요약 하였다.

Table 1과 Figure 2의 실험을 이용하여, 각 pH에 따른 자유물과 결합된 물의 양을 Figure 4에 요약, 정리 하였다. Figure 4의 팽윤 정도를 나타낸 결과에서 자유물의 비율을 Figure 3의 결과와 비교 해 보았을 때, pH 6에서의 결과를 설명 할 수 있다. 팽윤 정도가 감소함에 따라 굽힘 각도가 감소하는 것을 확인 할 수 있으며, 특히 자유물의 양이 굽힘 각도에 더 중요한 영향을 미친다는 것을 확인 할 수 있다.

IV. 결 론

새로운 종류의 키토산/폴리디아릴디메틸암모늄클로라이드 전기감응성 고분자 하이드로겔을 상호침투가교화고분자 방법을 이용하여 제조하였으며, 제조된 샘플의 팽윤 특성과 굽힘 특성에 관한 연구를 진행 하였다. 제조된 샘플은 pH 변화에 민감한 팽윤 거동을 나타내었으며, 또한 pH에 민감한 굽힘 특성을 나타내고 있음을 확인 하였다. 제조된 전기감응성 고분자 하이드로겔은 약물전달 시스템, 센서 및 액추에이터 등의 의공학적인 응용에 좋은 물질의 하나라고 할 수 있다.

또한, 본 연구에서는 하이드로겔 내부의 물의 상태와 전기감응 특성을 비교 함으로써, 고분자 하이드로겔 내부의 자유물의 양과 굽힘 특성과는 매우 밀접한 관계가 있음을 확인 하였다.

참고문헌

[1] S. H. Yuk, H. B. Lee, "Electric-current sensitive polymers.

Reversible bending of rod-shaped acrylamide gel in NaCl solution," *J. Polym. Sci., Part B: Pol. Phys.*, vol. 31, pp. 487-489, 1993.

[2] G. B. Park, Y. Kagami, J. P. Gong, D. C. Lee, Y. Osada, "Chemomechanical bending behaviors of ionizable thin films with gradient network-size," *Thin Solid Films*, vol. 350, pp. 289-294, 1999.

[3] Y. Yang, B. F. N. Engberts, "Stimuli response of polysoap hydrogels in aqueous solution and DC electric fields," *Colloid Surface A*, vol. 169, pp. 85-94, 2000.

[4] J. Fei, Z. Zhang, L. Gu, "Bending behaviour of electroresponsive poly(vinyl alcohol)/poly(acrylic acid) semi-interpenetrating network hydrogel fibres under an electric stimulus," *Polym. Int.*, vol. 51, pp. 502-509, 2002.

[5] W. F. Lee, Y. J. Chen, "Studies of preparation and swelling properties of the N-isopropylacrylamide/chitosan semi-IPN and IPN hydrogels," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol.82, pp. 2487-2496, 2001.

[6] C. Peniche, A. M. Waldo, N. Davidenko, R. Sastre, A. Gallardo, J. S. Roman, "Self-curing membranes of chitosan/PAA IPNs obtained by radical polymerization: preparation, characterization and interpolymer complexation," *Biomaterials*, vol. 20, pp. 1869-1878, 1999.

[7] D. W. Kang, H. R. Choi, D. K. Kweon, "Stability constants of amidoximated chitosan-g-poly(acrylonitrile) copolymer for heavy metal ions," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 73, pp. 469-476, 1999.

[8] J. Ren, Y. Zhang, J. Li, J. Ja, "Radiation synthesis and characteristic of IPN hydrogel composed of poly(diallyldimethylammonium chloride) and Kappa-Carrageenan," *Radiat. Phys. Chem.*, vol.62, pp. 277-281, 2001.

[9] G. Albin, T. A. Horbett, B. D. Ratner, "Glucose sensitive membranes for controlled delivery of insulin: Insulin transport studies," *J. Controlled Release*, vol. 2, pp. 153-164, 1985

[10] B. Park, J. O. You, H. Y. Park, S. J. Haam, W. S. Kim, "A novel pH-sensitive membrane from chitosan TEOS IPN; preparation and its drug permeation characteristics," *Biomaterials*, vol. 22, pp. 323-330, 2001.

[11] S. Y. Kim, S. M. Cho, Y. M. Lee, S. J. Kim, "Thermo- and pH-responsive behaviors of graft copolymer and blend based on chitosan and N-isopropylacrylamide," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 78, pp. 1381-1391, 2000.

[12] M. Shahinpoor, "Micro-electro-mechanics of ionic gels as electrically-controllable artificial muscles," *J. Intel. Mater. Syst.*, vol.6, pp. 307-314, 1995.

[13] T. Shiga, T. Kurauchi, "Deformation of polyelectrolyte gels under the influence of electric field," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 39, pp. 2305-2320, 1990.

[14] M. Shahinpoor, Y. Bar-Cohen, J. O. Simpson, S. Smith, "Ionic polymer metal composites (IPMCs) as biomimetic sensors, actuators and artificial muscles a review," *Smart Mater. Struct.*, vol. 7, pp. R15-R30, 1998.