

알지네이트 필름의 전기장 하에서의 응답 특성

김인중 · 강휘원 · 정창남[†]

순천대학교 고분자공학과

(2002년 12월 17일 접수, 2003년 3월 20일 채택)

The Electroresponse Properties of Alginate Films under the Electric Field

Injung Kim, Hwiwon Kang, and Chang Nam Jeong[†]

Department of Polymer Science and Engineering, Suncheon National University,

315, Maegok-dong, Suncheon, Chonnam 540-742, Korea

[†]e-mail: jcms@sunchon.ac.kr

(Received December 17, 2002; accepted March 20, 2003)

초록 : 알지네이트는 결사슬에 강한 음이온을 가지고 있어 전기장 하에서 구동 특성을 발현할 수 있다. 본 연구에서는 가교제로 CaCl₂를 사용하여 가교 알지네이트 필름을 제조하였고, 제조된 필름의 열적 특성, 기계적 특성 및 전기적 구동 특성을 열중량 분석, 인장 강도 실험 및 전기응답 실험을 통하여 조사하였다. 가교제의 농도가 증가함에 따라 필름의 초기 분해 온도와 인장 강도가 증가하였다. 또한 팽윤비는 사슬 내 자유부피와 정전기적 반발력에 기인하여 가교제 농도의 감소와 pH가 증가함에 따라 증가하였다. 전기 자극에 의하여 알지네이트 필름은 유연한 물리적 거동을 발현하였다. 전기장에서 전압, 이온 강도 및 전해질 용액의 종류에 따라서 필름의 응답 속도 및 거동에 영향을 주었다. 가교제의 농도가 5 wt%일 때 가장 좋은 굽힘 거동과 반복 회복성을 보였으며, NaCl과 KCl 전해질 용액의 이온 강도가 0.1 M일 때 가장 높은 전기 반응성을 나타냈다. 또한 전압이 증가됨에 따라 전하의 이동이 활발해지고 따라서 굽힘 거동이 증가하였다.

ABSTRACT : Alginate is a natural ionic polymer including numerous anionic groups and can be actuated by the ionic group under the electric field. The crosslinked alginate films were fabricated with CaCl₂. The thermal, mechanical and electroresponse properties of the films were investigated by thermogravimetric analysis, tensile and bending tests. The initial degradation and tensile strength increased according to the degree of crosslinking. Also, the swelling ratio of the films increased with decreasing degree of crosslinking and increasing pH due to free volume and electrostatic repulsion. The films actuated by an electric stimulus exhibited gentle and flexible action like a pendulum. In the electric field, the electric stimuli such as the applied voltage, ionic strength and kind of electrolyte solution had an effect on the electroresponse of the films. Alginate films with 5 wt% crosslinking agent showed the highest bending angle and reversible bending behavior. When the ionic strength of NaCl and KCl electrolyte solution was 0.1 M, the films showed the highest electroresponse. The bending behavior of the films increased with the applied voltage.

Keywords : alginate, electroactive polymer, ionic polymer gel, actuator.

1. 서론

전기 자극에 의해서 구동 특성을 나타내는 전기활성 고분자는 1990년대까지는 그 변위가 미세하거나 큰 구동력을 나타내기 위해서는 높은 전압을 필요로 하였으나, 현재 이러한 단점들을 보완할 수 있는 물질들이 개

발되고 있으며, 향후 손상된 근육의 대체물질이나 구동체로서의 응용을 목표로 하고 있다.¹⁻³ 이러한 전기활성 고분자의 종류로는 전기적 힘에 의해 구동하는 electronic 전기활성 고분자와 이온의 확산에 의해 변위를 나타내는 ionic 전기활성 고분자로 분류할 수 있으며,^{4,5} 본 연구는 이온성 폴리머 젤 분야 중 천연 고분자에 관한 연구이다.

이온성 폴리머 젤⁶⁻⁹ 분야에서 지금까지의 연구들은 거의 합성 고분자를¹⁰⁻¹² 이용하였으며, 천연 고분자의 연구는 거의 이루어지지 않은 상태이다. 그러나 이온 그룹을 함유한 천연 고분자 또한 전기장 하에서 구동 특성을 발현할 수 있으며, 풍부한 자원과 생체적합성 및 무독성 등 바이오메카닉 산업에 응용 가능한 특성들을 가지고 있다.

지금까지 천연 고분자는 주로 다당류, 홍조류, 갈조류나 키토산을 이용한 식품산업이나 의료 분야에서 약물 전달 시스템에 응용이 되어져 왔다. 이러한 천연 고분자 재료들 가운데 알지네이트는 해조류 중 갈조류에서 추출되며 β-1,4-D-mannuronic acid와 α-1,4-L-glucuronic acid로 구성된 다당류로써^{13,14} 결사슬에 구동 특성을 발현할 수 있는 많은 음이온 카르복실기를 함유하고 있으며, 전기장 하에서의 이온 확산이 용이하며, Ca²⁺와 같은 2가의 양이온에 의한 가교로¹⁵ 높은 물성을 가질 수 있고, 또한 무독성과 생체적합성을 지니고 있다. Figure 1에 나타낸 바와 같이 칼슘 이온에 의해 알지네이트는 가교 결합을 형성한다.¹⁶⁻¹⁸

따라서 본 연구에서는 보다 생체에 적합하고 독성이 없는 센서나 구동체를 구현하기 위하여 천연 고분자인 알지네이트를 이용하여 가교제의 양에 따른 열적 성질 및 물성 변화, 전기장 하에서의 전기 반응성 및 반복 회복성과 pH에 따른 팽윤 거동 및 안정성 등을 검토하여 천연 고분자의 구동체로서의 응용을 연구하였다.

2. 실험

재료 및 시약. 필름의 제조를 위해 sodium alginate (\bar{M}_w , 240000, Sigma Chemical Co., USA)는 sodium 염 형태이며 macrocystis pyrifera (kelp)에서 추출된 것으로 사용하였

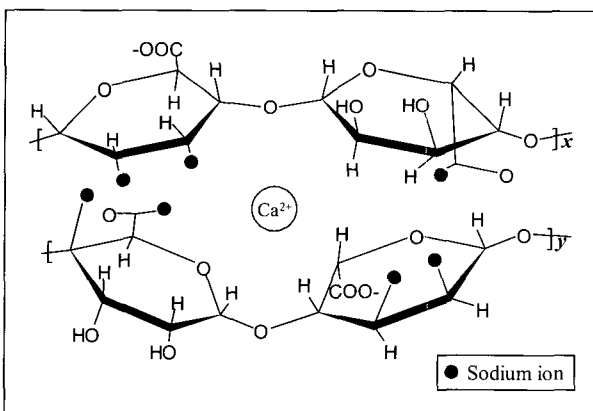


Figure 1. Schematic representation of alginate crosslinked by calcium ions.

고, 가교제 calcium chloride dihydrate(CaCl₂ · 2H₂O, Junsei Chemical Co., Japan)는 추가 정제 없이 사용하였다. 전해 질로는 염화나트륨 (NaCl, Han Yang Chemical Co., Korea)과 염화포타슘 (KCl, Dae Jung Chemical Co., Korea)을 사용하였다. 그리고 pH에 따른 팽윤도 측정시 표준 완충 용액 (Dae Jung Chemical Co., Korea)을 사용하였다.

필름의 제조 및 분석. 3 wt% 알지네이트 수용액을 제조하고 유리 여과기로 불용분을 제거한 후 기포를 제거하기 위해서 질소 기류 하에서 30분 동안 방치하였다. 제조된 용액을 자체 제작한 몰드에 캐스팅한 후 진공 오븐에서 30 °C로 48시간 동안 건조시켰다. 이렇게 제조된 알지네이트 필름을 1, 3, 5, 7, 10 wt% CaCl₂ 용액 (0.4 g/mL)에 각각 30분 동안 침지시킨 후 증류수로 여러번 세척하여 미반응물을 제거하였다. Figure 2에 필름의 제조 방법을 도식화하였다.

열분석 및 물성 측정. 천연 필름의 가교제의 농도에 따른 열적 특성을 관찰하기 위해 TGA (TA-2000, Du-pont)를 사용하여 질소분위기 (N₂, flow rate: 50 mL/min)에서 승온 (heating rate: 5 °C/min)하면서 측정하였다. 제조된 전기 반응성 필름의 기계적 물성을 알아보기 위하여 인장강도를 측정하였다. 가교제의 농도를 다양하게 하여 그 인자들이 필름의 강도에 미치는 영향에 대해 조사하였다. 시편의 두께는 두께측정기 (PG-02, Teclock, Japan)를 사용하여 5회 측정하고 평균값을 취하였

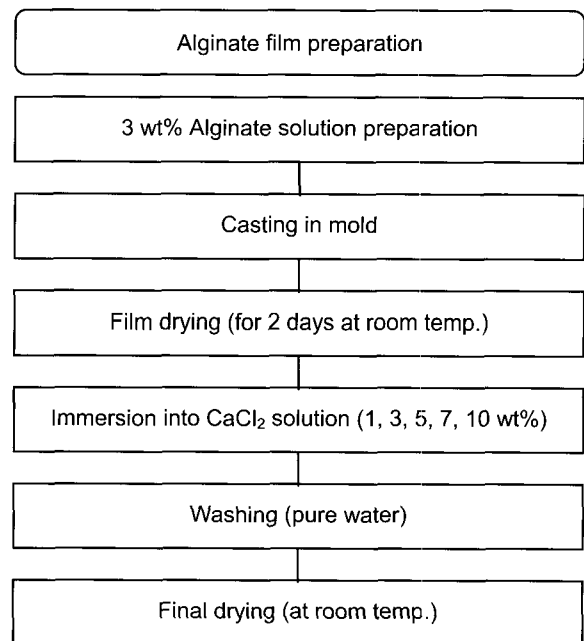


Figure 2. Schematic representation of fabrication of alginate films.

다. 측정에 이용된 시편의 두께는 0.30~0.35 mm, 폭은 20 mm로 제조하였다. 인장 강도 및 신장률 측정은 texture analyzer (TA-XT2i, SMS Co. Ltd., UK)를 이용하여 시편물 립부의 이동 속도는 0.4 mm/s로 측정하였고 다음 식 (1) 과 (2)에 의하여 계산하였다.

$$\text{Tensile strength (kg/cm}^2\text{)} = \frac{\text{maximum load (kg)}}{[\text{thickness of specimen (cm)} \times \text{width of specimen (cm)}]} \quad (1)$$

$$\text{Elongation (\%)} = \frac{[\text{critical fragment length (L}_c\text{)} - \text{original gauge length (L}_0\text{)}]}{L_0} \quad (2)$$

팽윤비 측정. 제조된 필름을 증류수와 표준 완충용 액에 48시간 이상 충분히 침지시키고 필름의 표면의 수분을 닦아낸 후 무게를 측정하였다. 이때의 무게가 팽윤된 필름의 무게이다. 건조된 필름의 무게를 W_d 로, 팽윤된 필름의 무게를 W_s 로 나타내었다.

$$\text{Swelling ratio} = \frac{(W_s - W_d)}{W_d} \quad (3)$$

식 (3)을 이용하여 팽윤비를 측정하였다. **전기장 하에서의 구동 특성 측정.** 구동 특성을 용이 하게 하기 위해 투명한 직사각형 아크릴 셀 40×25×25 mm을 제작하였고, 아크릴 셀 양쪽 벽면에 길이가 50 mm이고 지름이 0.3 mm인 백금 전극을 부착하여 사용하였다. 이때의 전극 간격은 25 mm로 고정하였고, 두께가 0.3 mm, 폭이 5 mm, 길이가 15 mm 인 천연 전기반응성 필름을 전해질 용액에 침지한 후 pendulum 방식으로 구동 특성을 관찰하였다. 일정한 전압을 걸어주기 위해 potentiostat/galvanostat (263A, EG&G, USA)를 사용하였으며, 필름의 구동은 급힘 각도로써 측정 하였다. 필름의 구동 특성은 전해질 용액의 이온 강도에 따른 변화와 전압에 따른 변화를 측정하였다. 필름의 구동 특성 분석을 위해 사용된 전기화학장치를 Figure 3에 도식화하였다.

3. 결과 및 토론

열적 특성 및 물성. Figure 4는 가교제의 농도에 따른 알지네이트 필름의 TGA 곡선이다. 순수한 알지네이트의 초기 분해 온도는 224 °C이고 가교제의 농도가 증가함에 따라 분해온도 증가 및 분해속도 감소를 나타내었다. 이는 가교제의 농도가 증가할수록 고분자 사슬내의 가교 밀도가 증가하므로 분자 사이의 결합력을 향상시키는 인자로 작용하게 되고, 이러한 원인으로 가

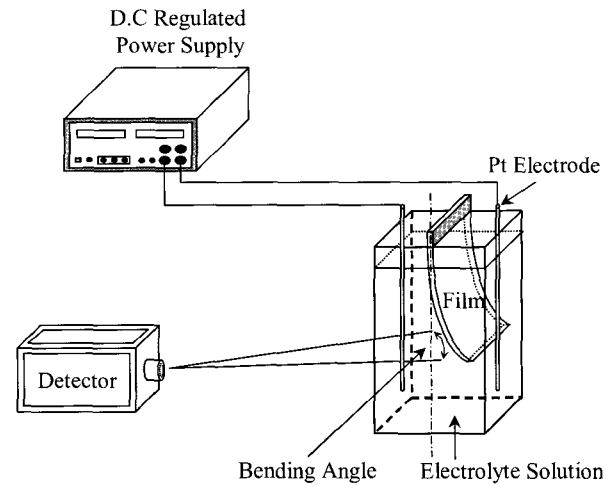


Figure 3. Schematic diagram of an electrically driven bending behavior test apparatus.

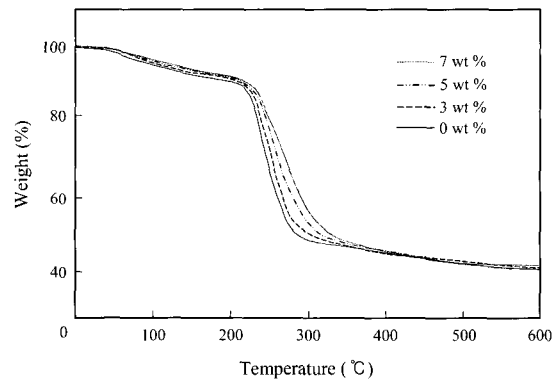


Figure 4. TGA thermograms of alginate films with degree of crosslinking.

교제의 농도가 증가함에 따라 열 안정성이 향상됨을 확인하였다. Figure 5는 가교제의 농도에 따른 젖은 상태에서 가교 알지네이트 필름의 인장강도 및 신장률을 나타내었다. 인장 강도는 가교제의 농도가 5 wt% 까지는 분자 사이의 결합력이 강해져 크게 증가하였고, 그 이상의 농도에서는 증가 폭이 점점 둔화되었다. 신장률은 가교제의 농도가 5 wt%일 때 가장 큰 값을 나타내었으며, 가교제의 농도가 5 wt% 이하에서는 한계 신장이 낮았고 그 이상에서는 가교 밀도의 증가에 의한 사슬간의 결합력의 증가로 신장률은 급격히 감소하였다.

팽윤 특성. 친수성이 강한 이온성기인 카르복실기 (-COOH)를 함유한 알지네이트는 사슬내에 물분자가 침투하여 수소 결합을 형성하기 용이하므로 팽윤 거동을 일으킨다. 가교제의 농도와 pH에 따른 알지네이트 필름의 팽윤 거동을 Figure 6에 나타내었다. 가교제의 농도가 증가함

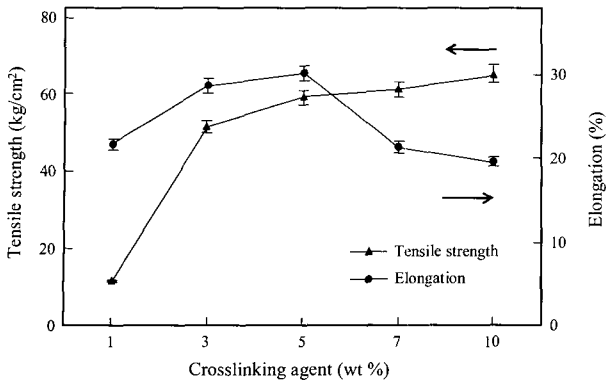


Figure 5. Tensile strength and elongation of alginate film with degree of crosslinking in wet state.

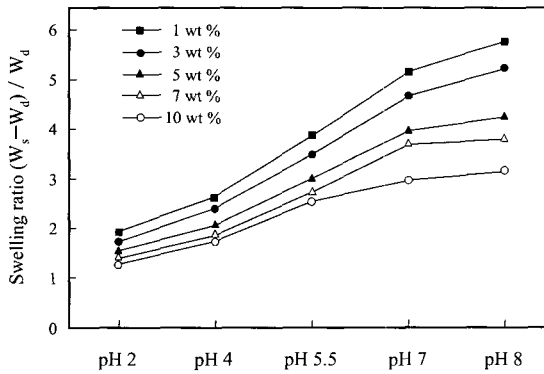


Figure 6. Swelling behaviors of alginate films depending on degree of crosslinking and pH.

에 따라 가교 밀도가 증가하게 되고 이는 사슬내의 자유 부피를 감소시키므로 필름의 팽윤비는 감소하는 현상을 보였다. 또한 알지네이트의 pKa는 3.5~4.5이므로 정전기적 반발 작용에 의해 pH가 증가함에 따라 팽윤비는 증가함을 보였다.

구동 특성. 전기 자극에 의해 구동을 발현하는 알지네이트 필름은 전기장 하에서 전압, 전해질 용액의 이온 강도, 가교제의 농도, 전극간의 거리 등 여러 인자들에 의해 구동 특성이 변화하게 된다. 따라서 본 연구에서는 가교제의 양과 이온 강도 및 전압에 따른 구동 특성 변화와 가역적인 굽힘 거동을 관찰하였다. Figure 7에서와 같이 알지네이트 필름의 구동은 이온성 폴리머 젤과 전해질 용액 사이의 이온 확산 속도의 차이와 젤 내에 존재하는 칼슘 이온의 농도 변화에 의해 야기 되는 것으로 사료된다. NaCl 전해질 용액 하에서 이온 강도가 0.1 M일 때 가교제의 농도에 따른 가교 알지네이트 필름의 시간에 따른 굽힘 거동을 Figure 8에 나타내었다. 가교제의 농도가 5 wt%일 때 가장 좋은 반응

성을 보였다. 이는 가교제의 5 wt% 이상에서는 분자 사이의 결합력이 높아져 사슬이 경직되어 구동력을 감소시키는 원인으로 작용하게 되며, 이하에서는 사슬내 자유 부피의 증가에 의해 필름이 팽윤이 커지게 되므로 단위 부피당 구동력이 저하된다. 따라서 가장 큰 굽힘 거동을 일으키는 가교제의 농도는 5 wt%임을 확인하였다. Figure 9에서는 알지네이트 필름의 굽힘 거동을 나타내었다. 일정한 전류를 흘려주었을 때 알지네이트 필름은

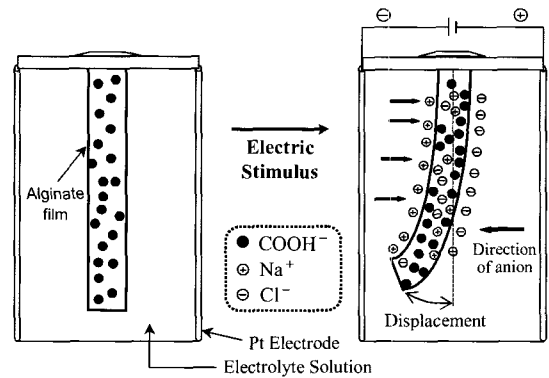


Figure 7. Schematic illustration of electro-responsive mechanism of ionic film under electric stimulus.

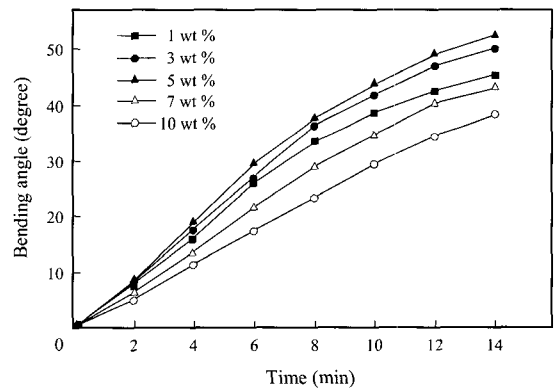


Figure 8. Bending behaviors of alginate films with degree of crosslinking in NaCl electrolyte solution (ionic strength 0.1 M) at 5 V.

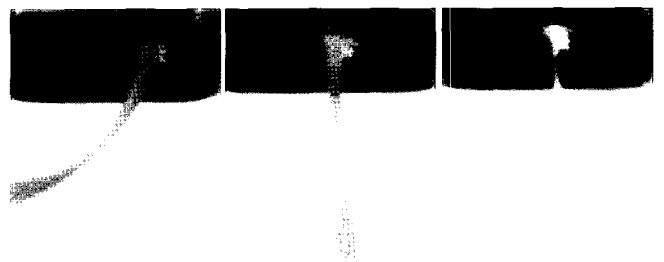


Figure 9. Photographs of reversible bending behavior by alternating current of 5 V every 2 minutes in electric field.

음극 쪽으로 굽힘 거동을 일으키게 되고 전류의 흐름을 전환하였을 때 반대 방향으로 거동하게 된다. Figure 10은 NaCl 전해질 용액 (이온 강도 0.1 M) 하에서 가교제의 농도에 따른 필름의 가역적 굽힘 거동을 나타내었다. 5 V 전압 하에서 매 2분마다 전류의 흐름을 바꿔주었을 때 이에 따른 거동을 관찰하였다. 굽힘 거동과 동일하게 가교제의 농도가 5 wt%일 때 가장 좋은 반복 회복성을 보였으며, 초기에는 모두 일정한 거동을 보였으나 시간이 경과함에 따라 가역적 굽힘 거동이 차츰 저하되는 것을 관찰할 수 있었다. 이것은 시간이 경과함에 따라 전극 주위에서 가교에 참여한 칼슘 이온의 해리 및 이동에 의한 가교 밀도의 저하로 인해 반복 회복성이 점차 감소한다고 사료된다. Figure 11은 5, 10 V 전압 하에서 NaCl 전해질 용액의 이온 강도에 변화를 주었을 때 알지네이트 필름의 5분 동안의 거동을 굽힘 각도로 나타내었다. 이온 강도가 0.1 M일 때 가장 좋은 응답을 보였다. 또한 전해질 용액의 이온 강도가 0.1 M

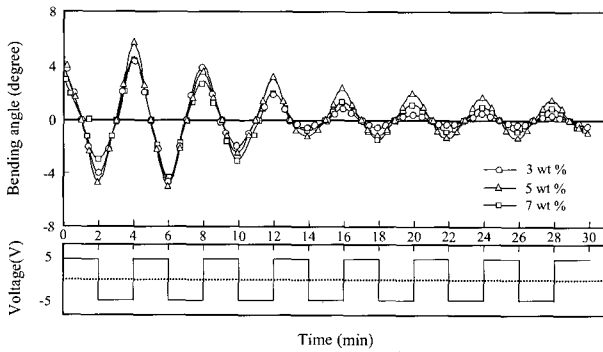


Figure 10. Reversible bending behaviors of alginate films with degree of crosslinking by alternating current of 5 V every 2 minute in NaCl electrolyte solution (ionic strength 0.1 M).

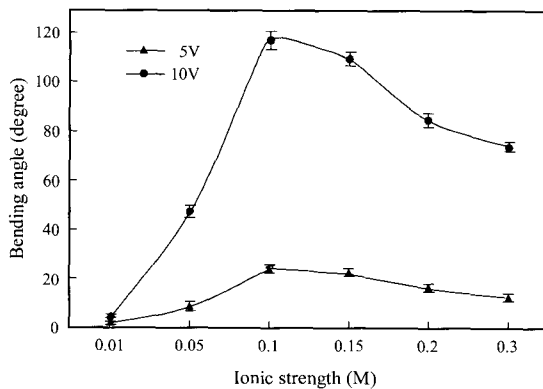


Figure 11. Effect of ionic strength of NaCl electrolyte solution on electro-response of alginate film with 5 wt% crosslinking agent at 5 and 10 V for 5 minutes.

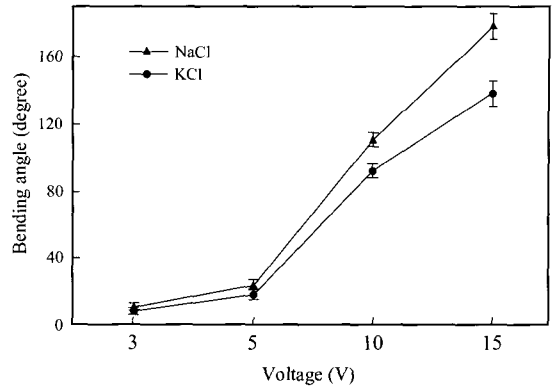


Figure 12. Bending behaviors of alginate films with 5 wt% crosslinking agent with the applied voltage in NaCl and KCl electrolyte solution (ionic strength 0.1 M) for 5 minutes.

이하의 영역에서 전해질의 농도가 증가할수록 굽힘 거동이 증가한 반면에 그 이상에서는 차츰 감소하는 경향을 보였다. 전해질 용액의 농도 증가는 전극이나 이온성 고분자 내로 향하는 자유 이온의 이동도를 증가시키고 이로 인해 필름의 굽힘 거동과 속도가 증가하는 것으로 사료된다. 그러나 만약 전해질 용액의 이온 강도가 임계 농도를 초과한다면, 전해질 용액내 이온에 대한 polyion의 shielding effect가 발생하여 polyion들의 정전기적 반발력을 감소시켜 임계 농도 0.1 M 이상에서는 굽힘 거동이 감소한다고 사료된다. Figure 12는 NaCl, KCl 전해질 용액(이온 강도 0.1 M) 하에서 알지네이트 필름의 전압에 따른 5분 동안의 굽힘 거동을 나타내었다. NaCl, KCl 전해질 용액 모두에서 전압이 증가할수록 응답 속도가 증가하는 경향을 나타내었다. 이것은 전압이 증가하게 되면 전기장이 증가되어 전해질 용액내의 전하의 이동이 활발해지고 따라서 단위시간 동안 이온성 고분자로 유입되는 이온의 양이 증가하게 된다. 따라서 알지네이트의 굽힘 속도가 빠르게 나타나고 거동이 증가하게 된다.

4. 결론

본 연구에서는 칼슘 함유 가교제의 농도에 따른 가교 알지네이트 필름을 제조하여 열적 특성 및 인장 강도와 신장률을 측정하였고, 또한 전기장 하에서 필름의 구동 특성을 측정하였다. 가교제의 농도가 증가함에 따라 분자간의 결합력이 강해져 열 안정성과 인장강도가 증가하였고, 가교제의 농도가 5 wt%일 때 가교 알지네이트 필름은 적당한 탄성과 안정성을 나타내었다. 전기장 하에서의 구동 특성은 가교제의 농도가 5 wt%일 때 가장 좋은 구동 특성을 나타내었다. 반복 회복성 또한 가

교제의 농도가 5 wt%일 때 가장 우수하였다. 반복 시간이 길어짐에 따라서 구동 특성이 저하되는데, 이는 칼슘 이온의 해리 및 이동에 따른 가교도 저하로 사료된다. 또한 이온 강도가 임계 농도인 0.1 M일 때 가장 좋은 전기 반응성을 보였고, 전압이 증가됨에 따라 이온의 이동이 활발해지고 따라서 굽힘 거동 또한 증가하였다. 이와 같은 결론으로부터 천연 알지네이트 필름의 구동 체로서의 가능성을 확인하였다.

감사의 글 : 본 논문은 2000년도 순천대학교 공과대학 학술재단 학술연구비의 지원으로 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

References

1. S. G. Wax, R. R. Sands, and L. J. Buckley, *Electroactive Polymer*, O. M. Zhang, Editor, Materials Research Society, Pennsylvania, p 3 (2000).
2. Y. Osada and J. Gong, *Prog. Polym. Sci.*, **18**, 187 (1993).
3. M. Shahinpoor, R. Salomon, and S. Neogi, *Smart Mater. and Struct.*, **1**, 91 (1992).
4. Y. Bar-Cohen, *Handbook on Biomimetics*, Y. Osada, Editor, NTS Inc., Tokyo, Chap 8, p 134 (2000).
5. P. Calvert, *Electroactive Polymer (EAP) Actuator as Artificial Muscles*, Y. Bar-Cohen, Editor, SPIE Press, Washington, p 123 (2001).
6. S. Y. Kim, H. S. Shin, Y. M. Lee, and C. N. Jeong, *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 1675 (1999).
7. T. Kurauchi, T. Shiga, Y. Hirose, and A. Okada, *Polymer Gels*, D. De-Rossi, Editor, Plenum Press, New York, p 237 (1991).
8. Y. J. Song, W. S. Shim, H. K. Kim, H. R. Choi, H. M. Kim, J. W. Jeon, Y. K. Lee, J. D. Nam, and D. S. Lee, *Polymer (Korea)*, **25**, 736 (2001).
9. T. Shiga, Y. Hirose, A. Okada, and T. Kurauchi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 113 (1993).
10. M. Doi, M. Matsumoto, and Y. Hirose, *Macromolecules*, **25**, 5504 (1992).
11. T. Shibuya, H. Yasunaga, H. Kurosu, and I. Ando, *Macromolecules*, **28**, 4377 (1995).
12. T. Shiga, *Adv. Polym. Sci.*, **134**, 131 (1997).
13. A. Haug, B. Larsen, and O. Smidsrod, *Acta Chem. Scand.*, **21**, 691 (1967).
14. A. Haug and B. Larsen, *Acta Chem. Scand.*, **16**, 1908 (1962).
15. A. H. Clark and S. B. Ross-Murphy, *Adv. Polym. Sci.*, **83**, 57 (1987).
16. D. A. Rees, *Pure Appl. Chem.*, **53**, 1 (1981).
17. W. R. Gombotz and S. F. Wee, *Adv. Drug Delivery Reviews*, **31**, 267 (1998).
18. D. A. Rees and E. J. Welsh, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **16**, 214 (1977).