

# 셀룰로오스-키틴 블렌드 섬유의 제조와 물성

양래창\* · 고석원

서울대학교 공과대학 섬유고분자공학과

\*현 동양나이론 중앙연구소

## 1. 서 론

키틴은 섬유형성능을 갖는 천연고분자물이고, 이것을 탈아세틸화 반응시켜 얻는 키토산보다는 못하나 향미생물성도 가지고 있다. 키틴은  $\beta$  (1-4)결합으로 중축합된 poly-N-acetyl-D-glucosamine 구조를 가지며, 셀룰로오스의 구조와 비교할 때 셀룰로오스의 구성 단위인 글루코오스의 2위치에 있는 히드록시기가 아세틸아민기로 바뀐 것 외에는 같은 구조를 갖는 고분자 물질이다. 이는 셀룰로오스와 키틴이 공용매만 존재한다면 쉽게 블렌딩할 수 있는 가능성을 시사해 준다.

섬유제품에 향미생물 기능의 부여는 현재 가공에 의한 방법<sup>1-6)</sup>과 인조섬유의 경우 방사과정에서 향미생물제를 첨가방사하는 방법<sup>7)</sup>으로 수행되고 있으며 향미생물성의 부여메카니즘은 어느 것이나 controlled release mechanism과 barrier mechanism으로 설명되고 있다.<sup>8)</sup>

향미생물 기능을 갖는 섬유제품은 인체의 피부와 직접 접촉하는 섬유제품의 용도로 이용이 많기 때문에 셀룰로오스 섬유에의 향미생물 기능의 부여가 중요한 과제로 부각된다. 향미생물성 셀룰로오스 섬유와 관련된 연구로 Noguchi등<sup>9)</sup>은 xanthation 방법으로 셀룰로오스-키틴 블렌드 섬유를 제조하고 물성을 평가한 바 있고, Isogai와 Atalla<sup>10)</sup>는 trifluoroacetic acid를 공용매로 사용하여 셀룰로오스-키토산 블렌드 필름을 만든 후 상용성을 평가한 바 있으며, 최근에는 폴리노직레이온을 제조할 때 방사과정에서 키토산 분말을 첨가하여 얻는 키토폴리라는 섬유가 산업적으로 생산되고 있다. 본 연구에서는 DMAc/LiCl을 공용매로 사용하여 셀룰로오스-키틴 블렌드섬유를 습식방사 방법으로 제조하고, 셀룰로오스와 키틴의 상용성과 방사된 섬유의 물성 및 향미생물성을 평가해 보았다.

## 2. 실험

### 2. 1 시료 및 시약

키틴은 Tokyo Chemical Industry제를 사용하였고 셀룰로오스 펄프는 레이온 제조용 용해펄프(무게 평균 분자량 약 40만)를 사용하였다. dimethylacetamide(DMAc)는 calcium hydride를 넣어 하루 방치한 후 rotary evaporator로 감압증류하여 사용하였고 lithium chloride(LiCl)는 오븐에서 105℃로 3시간 이상 건조시킨 후 사용하였다. 메탄올은 공업용을 정제하여 사용했고, 기타 시약은 1급을 그대로 사용하였다.

### 2. 2 셀룰로오스와 키틴의 블렌딩

셀룰로오스의 용해를 용이하게 하기 위하여 증류수, 메탄올, DMAc를 사용하여 활성화하였다.<sup>11)</sup> 활성화한 셀룰로오스(약 35% 정도의 셀룰로오스를 함유하고 있음)와 진공오븐에서 건조시킨 키틴을 원하는 비율로 섞은 후 그 농도가 2%가 되게 LiCl 7%(w/w)를 함유하는 DMAc/LiCl용매를 넣어 40℃ 정도의 온도에서 교반, 용해시켜 블렌딩하였다.

### 2. 3 방사

방사는 도프조, metering pump를 가진 Zenith Type QM Motor Driver Assembly (Zenith Co.), 방사노즐 및 용고조로 구성된 방사장치를 이용하여 실시하였다. 용고액은 실온의 증류수를 사용하였다.

## 2. 4 복굴절을 측정 및 인장시험

복굴절을 측정은 Nikon 편광현미경과 Senarmont compensator, GIF filter를 이용했으며, 인장시험은 Instron 사의 UTM 4204를 사용하여 한국공업규격 K 0323에 따라 시험하였다.

## 2. 5 X-선 회절 분석

WAXD(MAC Science Co. M18XHF)를 사용하여 X-선 회절 피크를 측정하였다.

## 2. 6 IR 분석

Nicolet Co. 의 MAGNA-IR Spectrometer 550을 사용하였다.

## 2. 7 항미생물성 실험

항미생물성 실험은 shake flask 법<sup>12)</sup>으로 하였으며, 공시균으로는 황색 포도상 구균(*Staphylococcus aureus*)을 사용하였다.

## 2. 8 키틴의 탈아세틸화

방사한 블렌드 섬유를 40% NaOH 수용액으로 110℃ 에서 3시간 동안 탈아세틸화 반응시켜서 방사한 섬유에 포함되어 있는 키틴을 키토산으로 바꾸었다.<sup>13)</sup>

# 3. 결과 및 고찰

## 3. 1 셀룰로오스와 키틴의 상용성

상용성을 평가하는 가장 기본적인 방법은 폴리머 블렌드로부터 만들어진 필름의 투명도를 조사하는 방법이 있다. 그러나, 투명도에 의한 상용성의 평가는 하나의 필요조건에 불과하기 때문에,<sup>14)</sup> 일반적으로는 시차주사열량계(DSC)로 유리전이온도(Tg)를 측정하여 평가한다.<sup>15)</sup> 그러나, 본 실험에 사용한 두 천연고분자는 모두 뚜렷한 유리전이온도를 갖고 있지 않기 때문에 DSC를 이용한 방법으로는 상용성의 평가가 곤란하다.<sup>16)</sup>

따라서 본 연구에서는 Isogai 와 Atalla<sup>10)</sup>가 평가방법으로 제시한 바 있는, 필름의 투명도와 유연성, X-선 회절 분석, 기계적 강도 측정 등과 같은 간접적인 방법으로 상용성을 평가하였다. 먼저, 블렌드물을 필름으로 성형한 결과 필름은 투명하고 유연했으며, 이는 상용성이 있음을 간접적으로 시사해 준다. Fig. 1은 2%의 셀룰로오스시료, 키틴 및 블렌드 용액을 방사하여 얻은 미연신 섬유의 X-선 회절 피크인데 셀룰로오스의 경우 특성 피크가 20° 에서 나타나고 있으며 키틴의 경우는 9° 와 19° 근처에서 나타나고 있다. 키틴이 25% 정도 함유된 셀룰로오스의 X-선 회절 피크를 보면, 키틴에 의한 9° 에서의 피크가 약하게 나타나나 키틴이 10% 함유된 경우는 보이지 않는다. 만약, 두 물질이 전혀 상용성이 없어서 각기 서로 다른 결정구조를 가지면서 독립적으로 존재한다면, X-선 특성 피크는 두 물질의 특성 피크들이 모두 겹친 형태로 나타나야 할 것이다. 그러므로, 단순히 두 물질을 혼합한 경우의 특성 피크를 그려보아, 실험 결과와 비교해보면 상호작용이 존재하는지 아닌지를 알 수 있을 것이다. Fig. 2는 셀룰로오스와 키틴의 결정구조가 서로 독립적으로 존재한다고 가정한 후, X-선 회절 피크를 계산하여 그린 것이다. 계산된 그림과 실제 그림을 비교해보면, 키틴이 5%, 10% 함유된 경우의 차이가 두드러진다. 상호작용 없이, 두 결정구조가 독립적으로 존재하는 Fig. 2에서는 키틴이 10% 존재하면 9° 에서의 특성 피크가 뚜렷하게 나타나지만 실제로 실험한 결과에서는 나타나지 않음을 볼 때, 두 물질이 각기 다른 결정구조를 가지면서 독립적으로 존재하지 않음을 알 수 있다. 이것은 어떤 상호작용이 존재한다는 것을 암시하며, 이것은 상용성이 있다는 간접적인 증거가 된다.

Fig. 3은 Fig.1과 같이 제조된 섬유시료의 절단강도를 나타낸 그림이다. 만약 두 물질이 어떤 상호작용도 없어서 각각 독립적으로 존재한다면 셀룰로오스보다 절단강도 값이 작은 키틴의 함유량이 증가함에 따라 셀룰로오스-키틴 블렌드섬유의 절단강도는 감소해야 할 것이다. 그런데, 강도저하는 보이지

않음을 볼 때 어떤 상호작용이 있으며, 두 물질은 상용성을 갖고 있음을 또한 보여주는 것이다.

## 3. 2 방사한 섬유성의 성질

### 3. 2. 1 인장성질

방사한 섬유에 포함된 키틴의 양이 셀룰로오스 섬유의 배향도에 어떤 영향을 미치는지 알아보기 위하여 키틴 함량을 5%에서 25%까지 변화시키면서 미연신사와 연신비 2인 섬유를 방사한 후, 배향도와 밀접한 관련이 있는 복굴절률값을 측정하였다. Fig. 4는 키틴 함량이 다른 여러 시료의 복굴절률값을 나타낸 것인데, 미연신사들은 서로 비슷한 값을 가지고 있으며, 2배 연신한 경우도 그 값들이 비슷하다. 이것을 보면 키틴 함량은 배향도에 아무 영향도 미치지 않는다는 것을 알 수 있다. 일반적으로 섬유를 연신하면 분자배향도가 증가하여 절단강도는 커지고 변형률은 작아진다고 알려져 있는데 동 그림에서도 2배 연신하면 미연신사의 경우보다 복굴절률값이 커지고 있어서 배향도가 향상되고 있음을 보여준다. Fig. 5는 키틴 함량이 10%인 섬유를 연신비를 변화시키면서 복굴절률값을 나타낸 그림이다. 연신을 할수록 배향도가 커지므로 복굴절률값이 커지리라 예상할 수 있는데, 예상과 일치하는 결과가 나타나고 있다. Fig. 6은 키틴 함량이 10%인 섬유시료의 연신비와 절단강도값의 관계를 나타낸 것이며 연신비가 커짐에 따라 건강도와 습강도가 모두 증가하고 있다. 이것은 분자배향도의 증가에 의한 것으로 보인다. Fig. 7은 같은 시료의 변형률과 연신비의 관계이다. Fig. 6과 7을 종합할 때 연신을 할수록 절단강도는 증가하지만, 변형률은 줄어든다고 알려진 일반적인 결과와 일치하고 있다.

### 3. 2. 2 결정구조

Fig. 8은 실험에 사용한 셀룰로오스 펄프와 방사한 셀룰로오스, 키틴 함량이 25%인 블렌드 섬유, 키틴 100%인 섬유시료의 IR 스펙트럼이다. 일반적으로 셀룰로오스 I의 경우  $1450-1250\text{ cm}^{-1}$  영역에서 피크가 5개로 예리하게 분리되지만, 셀룰로오스 II의 경우에는  $1380\text{ cm}^{-1}$ 을 중심으로 완만하게 나타나고,  $1200-1000\text{ cm}^{-1}$  영역에서도 셀룰로오스 I은 4개의 피크로 분리되지만 셀룰로오스 II는 대단히 완만하게 나타나며, 셀룰로오스 I의  $\text{CH}_2$  wagging 피크는  $899\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나고, 크기가 작은 반면, 셀룰로오스 II의  $\text{CH}_2$  wagging 피크는  $893\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나며 피크의 크기가 셀룰로오스 I의 경우보다 크다고 알려져 있다.<sup>17)</sup> 따라서 셀룰로오스 펄프는 셀룰로오스 I 구조를 나타내고, 방사한 후의 구조는 셀룰로오스 II임을 알 수 있다. 그리고, 키틴 함량이 많아짐에 따라 키틴의 아미드기에 의한 특성 피크인  $1665$ 와  $1555\text{ cm}^{-1}$ 의 피크가 점점 커지는 것을 볼 수 있다.  $1665\text{ cm}^{-1}$ 의 피크는 C=O기의 stretching에 의한 것이고,  $1555\text{ cm}^{-1}$ 의 피크는 CONH평면에서의 N-H기의 deformation에 의한 것이다.<sup>18)</sup> 셀룰로오스도  $1650\text{ cm}^{-1}$ 에서 피크가 보이는데, 이것은 흡수된 물때문에 나타나는 피크라고 알려져 있다.<sup>17)</sup>

X-선 회절 패턴은, 셀룰로오스 I의 결정구조를 나타내는 천연 셀룰로오스는  $2\theta=15^\circ$ 와  $22^\circ$ 에서 그 특성 피크가 나타나며 특히  $15^\circ$ 에서 double 피크를 나타내고, 셀룰로오스 I을 강알카리에 처리하면 셀룰로오스 II 결정구조로 바뀌며, 이 때의 회절 피크는  $12^\circ$ 와  $20^\circ$ 에서 나타난다고 알려져 있다.<sup>19)</sup> Fig. 1의 방사한 셀룰로오스 섬유와 셀룰로오스/키틴 블렌드 섬유의 X-선 회절 피크를 살펴보면 키틴 함량이 10%까지는 특성피크의 위치가 셀룰로오스 II와 유사함을 알 수 있다. 이는 셀룰로오스와 키틴을 블렌드할 때 키틴 함량 10%까지는 제조된 섬유의 구조에 영향을 주지 않는다는 것을 시사한다.

### 3. 2. 3 향미생물성

키틴과 키토산은 모두 향미생물성을 가지고 있는데, Allan과 Hadwiger<sup>20)</sup>에 의하면, 키토산의 향미생물성이 키틴의 경우보다 훨씬 더 효과적이라고 하였다.

Fig. 9는 셀룰로오스-키틴 블렌드 섬유의 키틴 함량에 따르는 향미생물성과 동섬유 가운데 키틴을 탈아세틸화시켰을 때의 향미생물성을 나타낸 것이다. 그림에서 보이는 바와 같이 키틴 함량이 증가함에 따라 균감소율이 거의 직선적으로 증가함을 볼 수 있으며 이런 직선성이 유지된다면 키틴함량 35%

정도에서 균감소율 100%를 나타낼 것으로 추정된다. 한편, 키틴 성분을 탈아세틸화시켜 키토산화 했을 때는 그 함량이 5%만 되어도 균감소율 100%를 나타낸다. 이는 항미생물성에 있어서 키토산이 키틴보다 훨씬 효과적이라는 것을 보여준다. 그러나 탈아세틸화 반응이 40% NaOH 수용액으로 110°C에서 4 시간 정도의 반응 조건에서 수행해야 된다는 점을 감안하면 키토산을 직접 블렌딩하는 것이 공업적으로 의의가 있다고 생각한다.

## 4. 결 론

셀룰로오스와 키틴의 공용매로 DMAc/LiCl을 사용하여 습식방사법으로 블렌드 섬유를 만들어 보았고, 키틴 함유량의 변화와 여러가지 물성 변화와의 관계를 실험 하였다. 그 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

X-선 회절 분석, 필름 제조, 인장강도 고찰을 통하여 두 물질은 상용성이 있음을 확인할 수 있었다. 방사한 섬유는 연신을 하면 배향도가 증가하였고 그 결과로 절단강도도 증가하였다.

방사한 섬유는 키틴 함유량이 증가함에 따라 항미생물성이 향상되었다. 동 섬유를 탈아세틸화하면 키틴이 5%만 섞여 있어도 100%의 균감소율을 나타냈다.

## 참고 문헌

1. Y. Charit, and R. Barboy, *J. Appl. Polym. Sci.: Appli. Pol. Sym.*, **31**, 351 (1977).
2. G. F. Danna, T. L. Vigo, and C. M. Welch, *Text. Res. J.*, **48**, 173 (1978).
3. C. E. Morris, T. L. Vigo, and C. M. Welch, *Text. Res. J.*, **51**, 90 (1981).
4. 김익수, 고석원, 한국섬유공학회지, **26**, 520 (1989).
5. 장진성, 고석원, 한국섬유공학회지, **26**, 530 (1989).
6. 이혜영, 고석원, 한국섬유공학회지, **29**, 193 (1992).
7. Technical Data on Antimicrobial Polyester ACTEKILLER Fiber, Kanebo, Ltd.
8. T. L. Vigo, in "Handbook of Fiber Science and Technology", Vol II, Part A, Chap. 4, (M. Lewin and S. B. Sello Eds.), Marcel Dekker, New York, 1984.
9. J. Noguchi, M. Wada, H. Senoo, and S. Tokura, *Kobunshi Kagaku*, **30**, 320 (1973).
10. A. Isogai and R. H. Atalla, *Carbohydrate Polymers*, **19**, 25 (1992).
11. Jean-François Masson and R. St. John Manley, *Macromolecules*, **25**, 589 (1992).
12. 한국섬유공학회, "염색 가공 및 계측", 한국섬유공학회, 1986.
13. R. A. A. Muzzarelli, "Chitin", chap. 3, Pergamon Press, New York, 1977.
14. S. Savard, D. Levesque, and R. E. Prud'homme, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 1943 (1979).
15. O. Olabisi, L. M. Robeson, and M. T. Shaw, "Polymer-Polymer Miscibility", Chap. 2, Academic press, New York, 1979.
16. M. Hasegawa, A. Isogai, and R. H. Atalla, *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 1873 (1992).
17. 김갑진, 윤병숙, 한국섬유공학회지, **23**, 177 (1986).
18. R. A. A. Muzzarelli, "Chitin", Chap. 2, Pergamon Press, New York, 1977.
19. R. T. O'connor, "Instrumental Analysis of Cotton Cellulose and Modified Cotton Cellulose", Chap. 6, Marcel Dekker, New York, 1972.
20. C. R. Allan, and L. A. Hadwiger, *Exp. Mycol.*, **3**, 285 (1979).

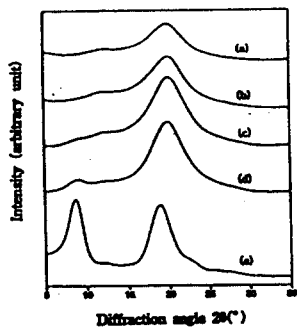


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of cellulose fiber, cellulose-chitin blend fibers, and chitin fiber. Cellulose:chitin: (a)100:0; (b)85:15; (c)80:20; (d)75:25; (e)50:50

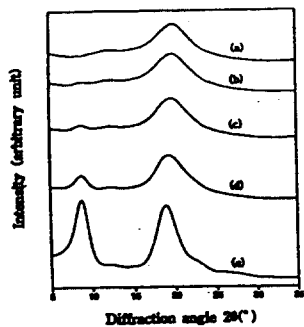


Fig. 2. Calculated X-ray diffraction patterns of cellulose-chitin blend fibers. Cellulose:chitin: (a)100:0; (b)85:15; (c)80:20; (d)75:25; (e)50:50

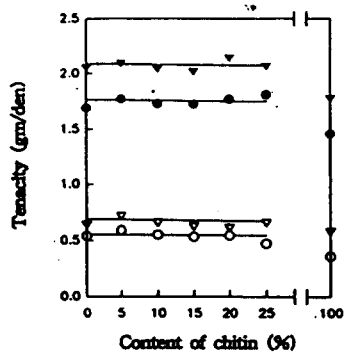


Fig. 3. The relationship between tenacity and content of chitin. ● : undrawn (conditioned) ○ : undrawn (wet) ▼ : draw ratio=2 (conditioned) ▽ : draw ratio=2 (wet)

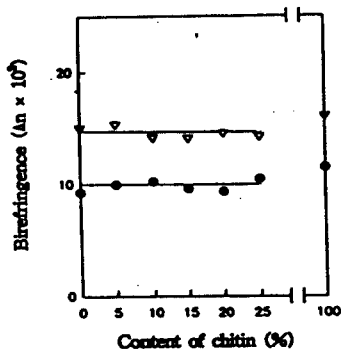


Fig. 4. The relationship between birefringence and content of chitin. ● : undrawn ▼ : draw ratio=2

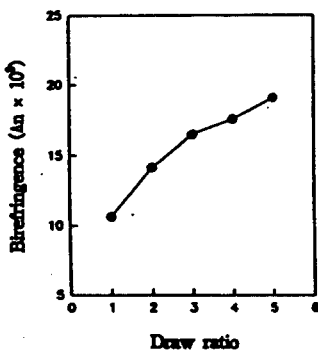


Fig. 5. The relationship between birefringence and draw ratio of cellulose-chitin blend fibers. Cellulose : chitin = 90 : 10

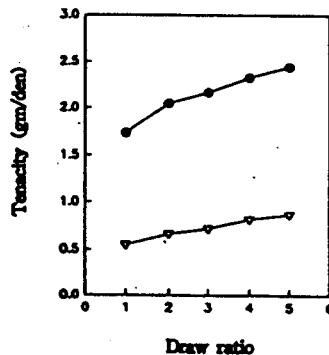


Fig. 6. The relationship between tenacity and draw ratio of cellulose-chitin blend fibers. cellulose : chitin = 90 : 10 ● : conditioned ▼ : wet

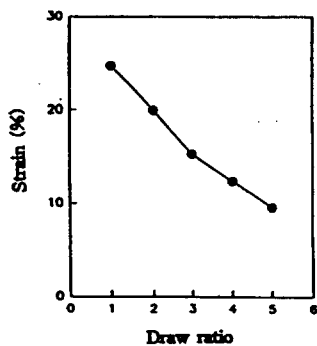


Fig. 7. The relationship between strain and draw ratio of cellulose-chitin blend fibers. cellulose : chitin = 90 : 10

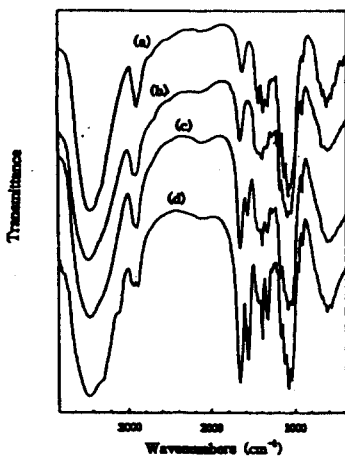


Fig. 8. IR spectra of (a)cellulose pulp, (b)cellulose 100%, (c)chitin 25% blend, (d)chitin 100%.

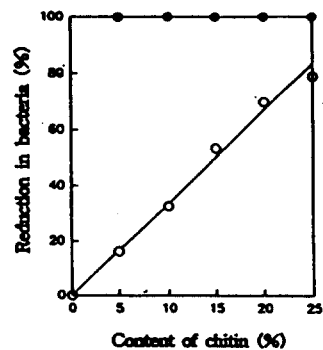


Fig. 9. The relationship between content of chitin and anti-microbial activity. ○ : blend fiber ● : decarboxylated blend fiber