

## 셀룰로오스/키토산 블렌드 섬유의 제조와 물성

임현호 · 고석원

서울대학교 대학원 섬유고분자공학과

### Spinning and Properties of Cellulose/Chitosan Blend Fiber

Hyun Ho Lim and Sohk Won Ko

Dept. of Fiber and Polym. Sci., Graduate School of Seoul National Univ., Seoul, Korea

#### 1. 서론

키토산은 갑각류의 껍질로부터 얻어낸 키틴을 탈아세틸화시켜 제조한 물질로서, 우수한 항미생물성, 생분해성, 비독성, 이온 흡착성, 산에의 용해성 등의 특성<sup>1)</sup>과 원료물질인 키틴이 천연에 풍부하게 존재한다는 잇점으로 인해 제약<sup>2,3)</sup>, 의학<sup>4)</sup>, 환경<sup>5,6)</sup>, 농업<sup>7)</sup>등의 여러 분야에서 이미 많은 연구가 진행되었다.

섬유, 고분자 공업 분야에서는 가공 단계에서의 면직물의 키토산 처리에 의한 항미생물가공, 키토산 섬유 또는 셀룰로오스/키토산 블렌드 섬유의 습식방사에 의한 항균성 섬유의 제조, 셀룰로오스/키토산 블렌드 필름의 제조 등의 응용가능성이 기대된다.

키토산을 아세트산에 녹인 후 알칼리로 재생시키 만들어진 키토산 섬유는 방사성은 우수하였으나, 물성적 측면에서 실용화할 수 있는 강도를 가지지 못하였다. 이러한 키토산 섬유의 물성적 단점을 보완하기 위하여 epichlorohydrin 을 이용, 가교결합을 도입하는 방법이 연구되었는데, 습강도의 향상이 있었으나 전체적으로 강도가 매우 약하였다<sup>8)</sup>.

이러한 물성적 측면을 해결하려면 구조가 유사하고, 재생시켰을 때 더 양호한 강도를 가지는 셀룰로오스와 블렌딩을 실시하여 재생시키는 방법을 생각할 수 있다. 그러나, 키토산은 DMAc/LiCl계, SO<sub>3</sub>-amine계, DMSO -paraformaldehyde계 등의 근래에 알려진 셀룰로오스의 용매계에는 용해되지 않으므로 이들을 공용매로 하여 셀룰로오스와 키토산을 블렌딩시키는 방법은 불가능하다<sup>9)</sup>.

따라서 본 연구에서는 우수한 항미생물성을 가진 키토산을 적절한 방법에 의해 DMAc에 분산시키고, DMAc/LiCl 혼합용매계에서 용해시킨 셀룰로오스와 블렌딩시킨 후, 습식방사의 방법으로 셀룰로오스/키토산 블렌드 섬유를 제조하고, 습식방사 조건과 키토산의 농도 변화에 따른 셀룰로오스/키토산 블렌드 섬유의 항미생물성과 물리적 성질의 변화를 검토하였다.

#### 2. 실험

##### 2. 1 시료 및 시약

셀룰로오스 필름은 레이온 제조용 용해필름을 사용하였으며, 키토산은 시판 키토산(탈아세틸화도 75%)을 알칼리처리하여 탈아세틸화도 94.5%의 것을 얻어 사용하였다. dimethylacetamide (DMAc, Junsei Co.)는 calcium hydride를 넣은 후 rotaty evaporater로 감압증류하여 사용하였고, 염화리튬(Junsei Co.)은 100°C에서 12시간동안 진공 건조한 후 사용하였다. 나머지 시약은 1급시약을 그대로 사용하였다.

##### 2. 2 셀룰로오스의 알칼리 처리

셀룰로오스의 분자량을 조절하기 위하여 18% NaOH 수용액을 처리하였다. 알칼리 처리하지 않은 분자량 약 430,000의 셀룰로오스를 반응온도 110°C, 반응시간 6시간으로 알칼리처리하여 분자량 약 180,000의 셀룰로오스를 얻어서 사용하였다.

##### 2. 3 셀룰로오스의 활성화

셀룰로오스의 용해력을 용이하게 하기 위하여 탈이온수, 매탄올, DMAc를 사용하여 셀룰로오스를 활성화시켰다.

##### 2. 4 키토산의 저분자화

셀룰로오스보다 상대적으로 작은 분자량의 키토산을 얻기 위하여 키토산을 저분자화하였다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 사용하여 분자량 약 270,000의 키토산을 분자량 약 30,000의 키토산으로 저분자화하여 사용하였다.

##### 2. 5 키토산 분산액의 제조

키토산 분산액을 제조하여 입자의 크기를 조절하였다.

## 2. 6 셀룰로오스 용매의 조제

무게비율 9%의 DMAc/LiCl 혼합용매를 제조하였다.

## 2. 7 셀룰로오스/키토산 블렌드액의 조제

알칼리처리, 활성화된 셀룰로오스, 저분자화된 키토산 분산액, DMAc/LiCl (9%)혼합용매를 혼합, 수일동안 교반하여 셀룰로오스/키토산 블렌드액을 제조하였다. 전체 고분자 농도(셀룰로오스+키토산)는 3, 4, 5%로 변화시켰다.

## 2. 8 흡식 방사

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

## 2. 9 측정 및 분석

### 2. 9. 1 셀룰로오스와 키토산의 분자량 측정

Ubbelohde 점도계로 셀룰로오스와 키토산용액의 고유점성도를 측정한 후, 이것으로부터 각각의 분자량을 측정하였다.

### 2. 9. 2 방사액의 절대점성도의 측정

Brookfield digital viscometer (Model DV-II, Brookfield Engineering Labs. Inc.)를 사용하여 방사액의 절대점성도를 측정하였다.

### 2. 9. 3 방사된 섬유의 복굴절률 측정

Nicol 편광 현미경(Nikon Co.)을 사용하여 방사된 섬유의 복굴절률을 측정하였다.

### 2. 9. 4 섬유, 절단 강도, 신장도의 측정

화학 천칭, Instron (Series IX Automated Material Testing System 7.23.00)을 사용하여 섬유의 섬유, 강도, 신장도를 측정하였다.

### 2. 9. 5 X-선 회절분석

D/MAX II A(CuK $\alpha$  radiation: Rigaku Co.) X선 회절기기를 사용하여 펄프와 재생 셀룰로오스 섬유, 셀룰로오스/키토산 블렌드 섬유의 X-선 회절각을 측정하였다.

### 2. 9. 6 적외선 분광분석

MIDAC M series FTIR spectrometer(MIDAC Co.)를 사용하여 섬유의 적외선 분광분석을 하였다.

### 2. 9. 7 향미생물성 시험

섬유의 향미생물성의 평가는 Dow Corning사에서 개발한 Shake flask법을 사용하였고, 대상균은 공시균인 황색 포도상구균(*Staphylococcus aureus*: AATC 6538)을 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3. 1 셀룰로오스/키토산 블렌드섬유의 구조와 물성

Fig. 1.은 연신비와 키토산의 함량의 변화에 따른 방사된 섬유의 복굴절률의 변화를 나타낸 것이다. 연신비가 증가함에 따라 복굴절률이 뚜렷이 증가하였는데, 이는 연신비의 증가에 따른 배향도의 증가에 기인한 것이라 생각된다. 그러나 블렌드섬유내의 키토산 함량의 변화는 복굴절률의 변화에 영향을 주지 못하였다.

Fig. 2와 Fig. 3.은 연신비, 키토산의 함량을 변화에 따른 방사된 섬유의 절단 강도와 신장도의 변화경향을 나타낸 것이다. 일반적으로 섬유의 연신비가 증가하면 배향도가 증가하게 되고, 이것은 섬유내의 결정성 부분의 증가와 비결정성 부분의 감소를 초래하여 절단강도의 증가와 신장도의 감소를 일으키는데, 이러한 경향을 확인할 수 있다. 그러나 키토산의 함량의 변화는 이러한 물리적 성질에 영향을 주지 못하였다.

Fig. 4.는 펄프와 방사된 섬유의 X선 회절분석 결과이다. 펄프의 경우 22° 와 15° 부근에서 회절피크가 나타나는 것으로 보아 cellulose I의 결정구조를 가지는 것으로 확인되었다. 방사된 섬유의 경우 20° 와 12° 부근에서 회절피크가 나타나는 것으로 보아 결정구조가 cellulose II로 전이되었음을 알 수 있다<sup>10)</sup>. 그러나 섬유내의 키토산의 함량의 변화는 결정구조에 영향을 주지 못하였다.

Fig. 5.는 펄프와 방사된 섬유의 적외선 분광분석(IR Spectroscopy)을 실시한 결과이다. 893 cm<sup>-1</sup> 부근의 C-H wagging peak가 방사된 섬유에서 더 예리하게 나타남을 확인할 수 있다. 또한 1,000~1,200 cm<sup>-1</sup> 부근에서 펄프의 경우 피크가 4개로 예리하게 분리되지만, 방사된 섬유의 경우 완만한 모양으로 나타났다. 이 결과들은 펄프에서 재생 셀룰로오스 섬유로 형태가 바뀌면서 결정구조가 cellulose I에서 cellulose II로 전이되어서 IR 스펙트럼에 나타나는 것이라 생각된다<sup>11)</sup>. 그

러나 키토산의 함량은 그 양이 미량(0.5~3.0%)임으로 인해 cellulose II구조로의 전이에 영향을 미치지 못하였다.

### 3-3. 셀룰로오스/키토산 블렌드섬유의 항미생물성

항생물질의 미생물에 대한 작용은 세포벽 합성 억제제를 통한 미생물체의 분해(cycloclerine, 페니실린), 세포막의 기능억제를 통한 반투과성 기능의 마비(polymixin, gramicidin, tyrocidin), 단백질 합성 억제제를 통한 생장의 억제(chloramphenicol, streptomycin, kankcycin), 핵산 합성 억제제를 통한 DNA의 복제와 세포분열의 방해(mitomycin, puromycin) 등을 통한 미생물의 사멸 메커니즘을 따른다<sup>12)</sup>. 키토산은 세포벽 조성이 다른 진균, 세균류 모두에 항생효과가 있고, 음성으로 하전된 세포막의 인지질(phospholipid)과 결합할 수 있는 것으로 보아 세포막의 기능 억제를 통한 반투과성 기능을 마비시킴으로써 미생물을 외부에 유출시켜 사멸을 유도한다고 추정된다.

Fig. 6.은 키토산 농도를 변화시키며 셀룰로오스/키토산 블렌드섬유의 항미생물성을 검사한 결과이다. 키토산 함량이 0.5%만 되어도 약 86%의 균감소율을 나타내었으며, 특히 키토산 함량이 2.0% 이상일 때에는 100%에 가까운 균감소율을 나타내어 셀룰로오스/키토산 블렌드 섬유의 항미생물성은 매우 우수하였다.

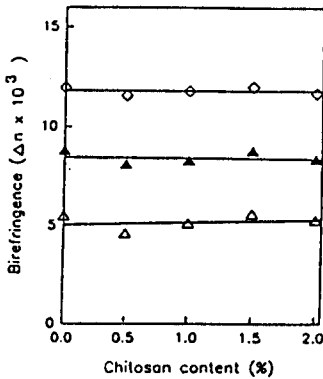


Fig. 1. Relationship between chitosan content and the birefringence of cellulose/chitosan blend fiber.

spinning condition: polymer conc.: 4%  
bath temp.: 20°C  
coagulant: water  
△ draw ratio 1, ▲ draw ratio 2, ○ draw ratio 3

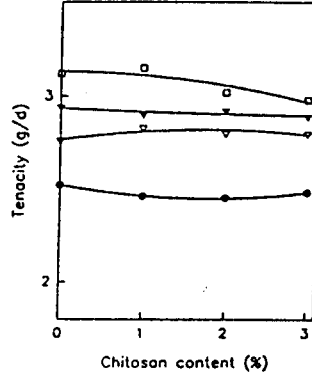


Fig. 2. Relationship between chitosan content and the tenacity of cellulose/chitosan blend fiber.

spinning condition: polymer conc.: 4%  
bath temp.: 20°C  
coagulant: water  
● draw 2, ▽ draw ratio 4,  
▼ draw ratio 5, □ draw ratio 6

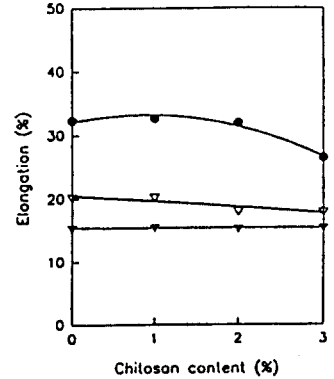


Fig. 3. Relationship between chitosan content and the strain of cellulose/chitosan blend fiber.

spinning condition: polymer conc.: 4%  
bath temp.: 20°C  
coagulant: water  
● draw ratio 1, ▽ draw ratio 3, ▼ draw ratio 5

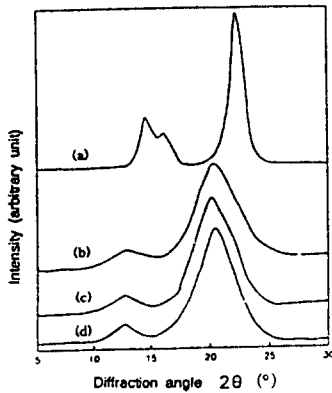


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of pulp and cellulose fibers.  
(a): pulp,  
(b): cellulose fiber (draw ratio = 1),  
(c): cellulose fiber (draw ratio = 2),  
(d): cellulose fiber (draw ratio = 3)

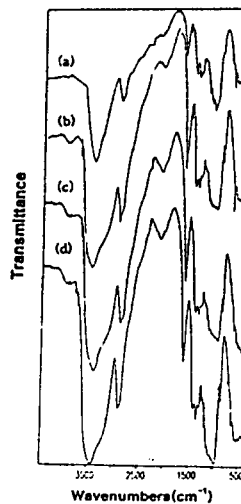


Fig. 5. IR Spectra of pulp and cellulose fibers.  
(a): pulp,  
(b): cellulose fiber (draw ratio = 1),  
(c): cellulose fiber (draw ratio = 2),  
(d): cellulose fiber (draw ratio = 3)

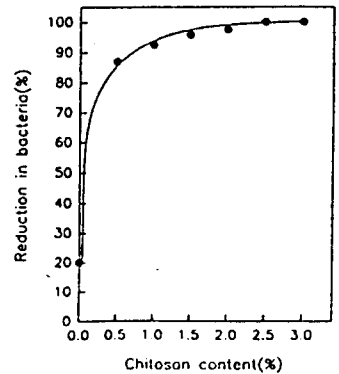


Fig. 6. Effect of chitosan content on the antimicrobial activity of cellulose/chitosan blend fiber.

#### 4. 결론

키토산 분산액과 셀룰로오스를 DMAc/LiCl과 혼합하여 셀룰로오스/키토산 블렌드액을 제조한 후 습식방사의 방법으로 블렌드 섬유를 제조하였다. 고분자의 농도, 방사 조건, 키토산의 함량등을 변화시켜 가며 실험을 행하여 다음과 같은 결론을 얻어 내었다.

고분자 농도 4%, 키토산 함량 1.0%, 연신비 6의 조건으로 방사한 셀룰로오스/키토산 블렌드섬유의 경우 절단 강도 3.29 g/d, 신장도 13.45%, 초기 탄성계수 104.56 g/d의 값을 나타내었으며, 연신비의 증가에 따라 배향도가 증가하여 절단강도는 증가하였으며, 신장도는 감소하였다. 그러나 키토산의 함량은 강도와 신장도의 변화에 영향을 주지 않았다. X-선 회절 분석, 적외선 분광 분석의 결과 셀룰로오스/키토산 블렌드 섬유는 셀룰로오스 섬유와 동일한 cellulose II의 결정구조를 가졌으며, 키토산 함량의 변화( $\leq 3\%$ )는 결정구조의 변화에 영향을 주지 않았다. 키토산 함량 2.0% 이상에서 100%의 균감소율을 나타내어 셀룰로오스/키토산 블렌드 섬유의 항미생물성은 우수하였다.

#### 참 고 문 헌

1. P. A. Sandford, in "Chitin and Chitosan", pp 51 - 69, (G Skjak-Brack, T. Anthonsen, and P. Sandford Eds), Elsevier Applied Science, 1989.
2. 김 영식, 박 경신, 장 일무, 현 진원, 박 제갑, 박 호균, 약학회지, **38**, 579 (1994).
3. G. C. Ritthidej, P. Chomto, S. Pummangura, and P. Menasveta, *Drug Dev. Ind. Pharm.*, **20**, 2109 (1994).
4. D. K. Singh and A. R. Ray, *J. Appl. Polym. Sci.*, **53**, 1115 (1994).
5. M. T. Qurashi, H. S. Blair, and S. I. Allen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 255 (1992).
6. N. Kubota, Y. Kikuchi, Y. Mizuhara, T. Ishihara, and Y. Takita, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 1665 (1993).
7. H. Pospieszny, S Chirkov, and J. Atabekov, *Plant Science*, **79**, 63 (1991).
8. G. C. East and Y. Qin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 1773 (1993).
9. Y. C. Wei, M. Hudson, J. M. Mayer, and D. L. Kaplan, *J. Polym. Sci.*, **30**, 2187 (1992).
10. V. W. Tripp and C. M. Conrad, in "Instrumental Analysis of Cotton Cellulose and Modified Cotton Cellulose", Chap. 6, (R. T. O'connor Ed.), Marcel Dekker, New York, 1972.
11. 김 갑진, 윤 병숙, 한국 섬유공학회지, **23**, 182 (1986).
12. 박 기덕, 오 석훈, 이 연태, 하 영철, "최신 미생물학", 제 7장, pp. 139-146, 탐구당, 1980.