

# 천연고분자를 이용한 폴리에스테르의 개질가공

이상용, 김준호

영남대학교 공과대학 섬유학부

## 1. 서론

키토산( $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)-2-amino-2-deoxy-D-glucan)은 glucosamine을 구성단위로 하여, 다수의 amino기를 지니고 있는 염기성의 천연고분자로서, 키토산의 amino기는 반응성이 높으므로 그 반응성을 이용하여 키토산은 다양한 화학적 개질이 행하여지고 있으며, 기능성 고분자로서의 활용가능성이 활발하게 추구되고 있다. 근래에는 의료용 재료, 화장품, 응집제 그리고 식품보조제등에서 많이 이용되고 있다<sup>1~4)</sup>. 최근에는 섬유공업에서도 키토산의 응용이 점차 증가하고 있는데, 그 중에는 레이온 섬유와의 혼합방사로 키토산 섬유를 제조하거나, 기존의 합성섬유제품에 새로운 기능성을 부여하는 키토산 후가공 처리등이 시도되고 있는 예들이다.

이 연구에서는 합성섬유 중의 하나인 폴리에스테르 섬유의 표면 개질을 위하여 고분자량의 키토산을 해중합으로 저분자화하여 얻어진 키토산 올리고머를 폴리에스테르 필름과 반응시켜서 폴리에스테르 섬유 가공시의 화학반응 특성을 규명하고, 그 필름의 표면적 성질의 변화를 조사하고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1 시료 및 시약

2축연신 PET 필름(thickness : 75 $\mu$ m, 10cm $\times$ 10cm)을 사용하였으며, 키토산은 영덕키토산(株)로부터 제공받은 고분자량 (Mv = 850,000, 탈아세틸화도: 92 %)의 것을 사용하였다. 그 외의 시약은 시판 1급 시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

### 2.2 키토산의 저분자화

키토산 올리고머는 NaNO<sub>2</sub>로 키토산을 해중합하여 제조하였다<sup>5)</sup>. NaNO<sub>2</sub>용액은 30분 이상에 걸쳐 격렬한 기계적인 교반을 하면서 서서히 적하하고, 그 후 실온에서 3시간 동안 교반하면서 반응시켰다. 반응이 끝난 후 묽은 수산화나트륨 수용액으로 중화한 뒤 감압 증류하여 전체 용액부피의 10%로 농축하였다. 이 농축액을 과량의 메탄올에 부어 저분자화 키토산을 석출하고, 메탄올과 에테르로 철저히 세정하고 공기 중에서 건조하여 저분자화 키토산을 제조하였다.

### 2.3 키토산 처리

PET film에 처리에 사용된 키토산 용액(0.9~0.3%(wt/v))은 1% 아세트산 수용액에 키토산 올리고머를 용해하여 용액을 조제하였다. 이 키토산 용액에 촉매와 가교제를 첨

가한 후, 알칼리 감량한 PET film을 1시간이상 침지시키고 70℃에서 건조한 후 105~110℃에서 30분간 열처리하였다.

## 2.4 키토산의 분자량 및 탈아세틸화도 측정

키토산 올리고머의 분자량 측정은 저분자화 반응 후 생성된 말단 2,5-anhydro-D-mannose 의 알데히드기를 3-methyl-2-benzothiazolinone hydrazone (MBTH) hydrochloride로 정량하여 계산에 의해 수평균중합도를 결정하였다<sup>6,7)</sup>. 탈아세틸화도는 적정액 potassium polyvinyl sulfate (P.V.S.-K.)용액을 사용하여 키토산의 자유아미노기를 결정하는 콜로이드 적정법을 이용하였다<sup>8)</sup>.

## 2.5 적외선 분광 분석

필름들의 화학구조를 비교 분석하기 위하여, FT-IR (Bruker Co.) 을 사용하여 attenuated total reflectance (ATR)로 스펙트럼을 측정하였다. 이때 분해능은  $4\text{cm}^{-1}$ , scan numbers는 50이었다.

## 2.6 접촉각 측정

키토산 처리한 PET 필름의 접촉각 측정은 2액법을 사용하였다<sup>9)</sup>. 접촉각 측정은 Erma Contact Anglemeter G-1 (Erma Co. Japan)을 사용하여 각각의 시료에 대해 10회씩 한 물방울에 대하여 왼쪽 각과 오른쪽 각의 접촉각을 측정하고 그 평균값을 취하였다. 그리고 이 값들로부터 표면에너지  $\gamma_s$ 와 비분산성 인력에너지  $I_{sw}^n$ 를 산출하였다.

## 2.7 정전기 반감시간 측정

키토산 처리한 PET film의 대전성을 측정하기 위해, static honestmeter (Shishido Electrostatic, Co., Ltd. type H-0010)을 사용하여 반감기 ( $T_{1/2}(\text{min})$ )를 측정하였다. 이때 측정환경은 온도  $23 \pm 2$  °C, 상대습도  $41 \pm 2$  %로 하였다.

# 3. 결과 및 고찰

## 3.1 키토산의 저분자화

키토산의 분자량을 조절하기 위하여 아질산, 염산<sup>10)</sup>, 인산<sup>11)</sup>, 과산화수소<sup>12)</sup> 및 효소<sup>13)</sup>를 이용한 키토산 분자량 저하에 관한 연구가 최근 많이 실행되고 있다. 이 연구에서는 효율적인 방법 즉, 온화한 조건과 높은 반응성을 지닌  $\text{NaNO}_2$ 로 키토산의 해중합을 행하였는데, 해중합의 메카니즘에서 아질산과 키토산의 아미노기가 화학량론적으로 반응하여, 탈아민화가 일어나 말단에 2,5-anhydro-D-mannose 가 형성되는 것으로 알려졌다. 키토산의 분자량은  $\text{NaNO}_2$ 의 반응에 의해 쉽게 조절할 수 있었고, 표준시약인 glucosamine의 검량선(Fig. 1)으로 말단기의 양을 결정하였으며, 생성된 키토산 올리고머의 수평균중합도는 약 5의 값을 나타내었다.

## 3.2 적외선 분광 분석

Fig. 2는 PET 필름, 키토산 처리한 필름, 키토산 필름의 FT-IR(ATR) 스펙트럼들을 나타낸 것이다. 키토산 필름의 스펙트럼에서  $3350\text{cm}^{-1}$ 과  $3300\text{cm}^{-1}$ 에 나타난 약한 2개의 밴드는 1차 아민의 특성적인 밴드이다. 이 밴드들에 키토산 처리한 PET 필름에서 하나의 밴드로 변화하였다. 이는 1차 아민들이 키토산 처리한 PET 필름에서 amide II로 전환되었다는 것을 의미한다. 그리고 키토산 필름의  $1553\text{cm}^{-1}$ 에서 아민의 강한 밴드가 사라지고, 키토산 처리한 PET 필름의  $1580\text{cm}^{-1}$ 에서 amide II 밴드가 나타났다. 이러한 결과로부터 키토산 분자들과 PET간의 amide 결합이 생성된 것으로 추론할 수 있다.

### 3.3 표면 자유에너지 분석

Table 1은 필름들의 접촉각과 표면자유에너지를 나타낸 것이다. 두 탄화수소계 내에서 수접촉각은 처리된 키토산의 농도가 증가함에 따라 점차 감소하였다. 이것은 알칼리 감량한 PET 필름에 비해 키토산 처리한 필름에 친수성이 증가하였다는 것을 의미한다. Fig. 3은 처리한 키토산 농도에 따른 표면자유에너지의 변화를 나타낸 것이다. 키토산 처리에 의해 PET 필름의 표면에너지에서 극성력 성분은 증가하였고, 분산력 성분은 다소 변동은 있으나 전체적으로 약간 감소하는 경향을 나타내었다. 이 성분들의 합으로서 전체 표면자유에너지는 큰 변화를 보이지 않았으나, 알칼리 감량한 PET 필름과 고분자량 키토산의 값들보다는 높게 나타났다. 그리고 친수성의 척도라고 할 수 있는 고체 필름과 물 사이의 비분산성 인력에너지가 키토산 올리고머를 처리함에 따라 증가하는 경향을 Fig. 4에서 볼 수 있으며, 고분자량 키토산의 비분산성 인력에너지 역시 알칼리 감량한 PET 필름에 비해 높음을 확인하였다. 따라서, 필름의 친수화 정도를 평가하는데에는 분산력 성분의 불규칙적인 변화에 영향을 많이 받는 표면자유에너지보다 비분산성 인력에너지의 값들로 평가하는 것이 더 타당한 것으로 생각된다.

**Table 1. The water contact angles and surface free energies of chitosan-treated PET films**

Sample	Density ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Contact angles(deg.)		$I_{\text{sw}}^{\text{n}}$	$\gamma_s^{\text{d}}$ $\gamma_s^{\text{p}}$ ( $\text{erg}/\text{cm}^2$ )		$\gamma_s$
		c-Hexane	i-Octane				
Blank	1.405	99.85	97.23	50.83	38.77	13.00	51.77
0.1%	1.405	85.11	81.64	61.95	42.75	19.30	62.05
0.3%	1.405	72.8	70.0	65.04	39.23	21.27	60.50
0.5%	1.406	67.0	63.58	69.89	42.36	24.57	66.93
0.7%	1.407	60.2	59.69	74.47	22.07	27.89	49.96
0.9%	1.408	56.14	55.50	77.49	22.31	30.20	52.51
chitosan	1.422	75.30	73.10	62.81	35.20	19.84	55.04

### 3.4 대전방지성

Fig. 5는 PET 필름에 처리된 키토산 농도에 따른 정전기의 반감시간의 변화를 나타낸 것이다. 측정하기 어려울 정도의 긴 반감기를 가지는 미처리 PET 필름에 비하여 알칼리 감량 처리만으로도 PET 필름의 반감기는 상당히 줄어들었으며, 이 감량필름에 키토산을 추가적으로 처리할 경우에 키토산 농도에 따라 대전성이 더욱 감소하여 키토산 처리 농도 0.9%에서는 불과 2초 정도의 값을 나타내었다. Fig. 6은 키토산 처리한 PET 필름의 정전기 반감시간과 비분산성 인력에너지와의 직선적 상관관계를 보여주는 것으로 이 때의 상관계수  $r$ 은 0.96이었다. 이것으로부터 반감시간은 필름의 친수성의 증가로부터 예상되는 바와 같이 비분산성 인력에너지와의 상관관계가 매우 큰 것임을 확인할 수 있다.

## 4. 결론

고분자량의 키토산에 아질산 처리로 저분자화 시켜 생성된 키토산 올리고머를 PET 필름에 처리하여 두 물질간에 이루어지는 화학반응 관계, 키토산 처리된 PET의 물성변화를 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

키토산 처리한 필름의 FT-IR(ATR) 스펙트럼으로부터 PET와 키토산 분자들 사이에 아마이드 결합이 형성되었음을 확인할 수 있었다. 처리한 키토산의 농도가 증가함에 따라 PET 필름표면의 비분산성 인력에너지 및 대전방지성이 크게 증가하였으며, 따라서 저분자량의 키토산 처리에 의하여 PET 필름표면의 친수성이 상당히 개선될 수 있었다.

## 참고문헌

1. P. A. Sandford, Proceeding of "The 4th International Conference on Chitin and Chitosan", pp. 51~70, Trondheim, Norway, (1988).
2. J. A. Rippon, *J. Soc. Dyers Colourist*, **100**, 298(1984).
3. M. S. Masri, V. G. Randall, and A. G. Pittman, Proceeding of "The 1st international Conference on Chitin and Chitosan", pp. 306-314, Cambridge, MA, (1978).
4. R. A. A. Muzzarelli, "Chitin", pp. 228-238 Pergamon Press, Oxford, U.K., 1971.
5. Q. P. Peniston and E. L. Johnson, U. S. Patent, 3,922,260(1975)
6. A. Tsuji, T. Kinoshita, M. Hoshino, *Chem. Pharm. Bull.*, **17(1)**, 217(1969).
7. A. Tsuji, T. Kinoshita, M. Hoshino, *Chem. Pharm. Bull.*, **17(7)**, pp. 1505~1510, (1969).
8. H. Terayama, *J. Polym. Sci.*, **8**, 243(1952).
9. Y. Tamai, K. Makuuchi, and M. Suzuki, *J. Phys. Chem.*, **71**, 4146(1969).
10. F. Yamaoka, K. Nakamura and Y. Kagei, et al., *Agrie. Biol. Chem.*, **52**, 2113(1988)

11. M. Hasegawa, A. Isogai, and F. Onabe, *Carbohydr. Polym.*, **20**, pp 279~283(1993).
12. 特許公報(日), 平 1-185301(1989).
13. R. A. A. Muzzarelli., W. Xia, M. Tomasetti, and P. Ilali, *Enzyme Microb. Technol.*, **17**, pp 541~545(1995).

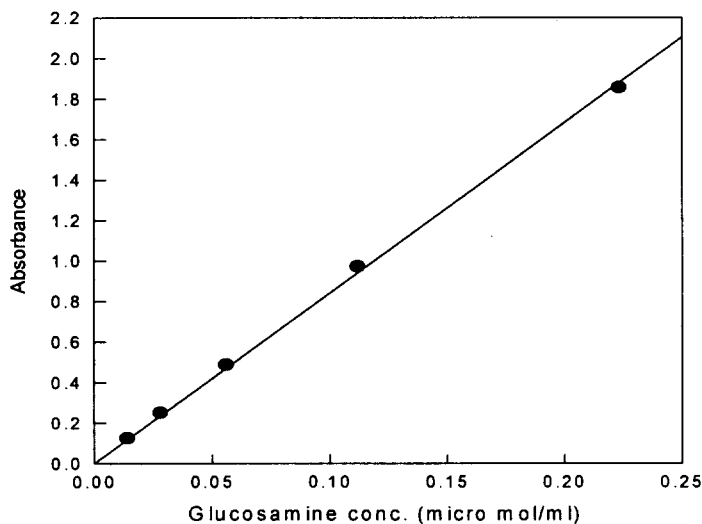


Fig. 1. Calibration curve for glucosamine.

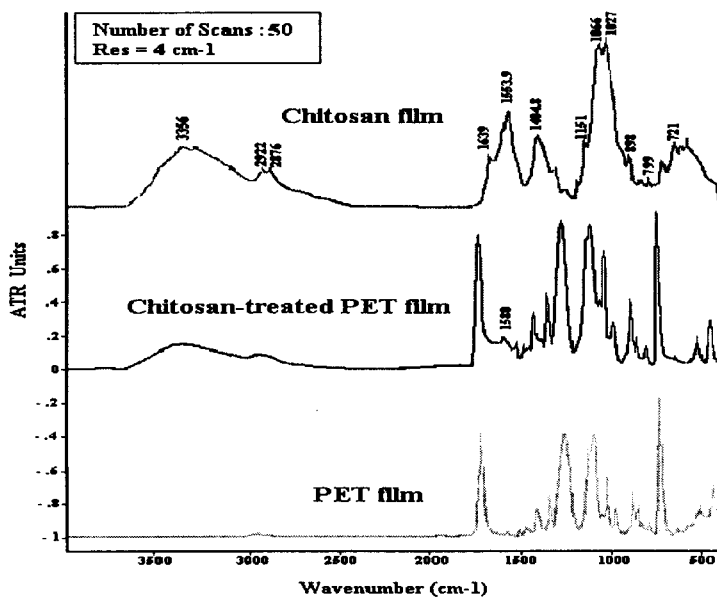
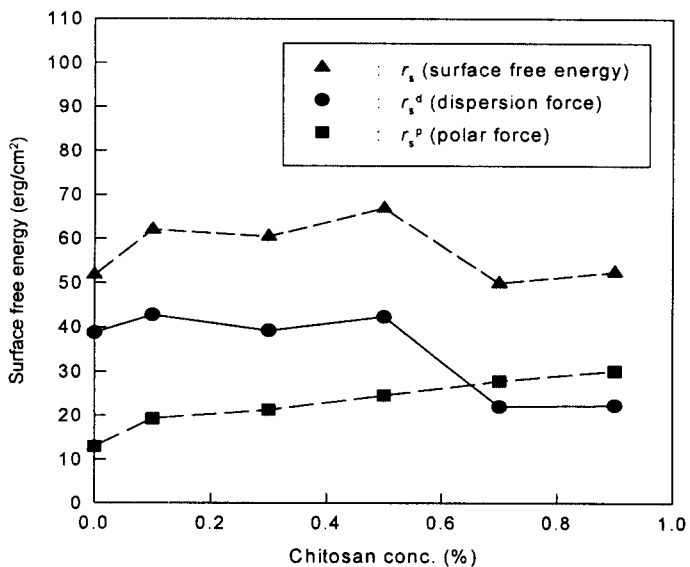
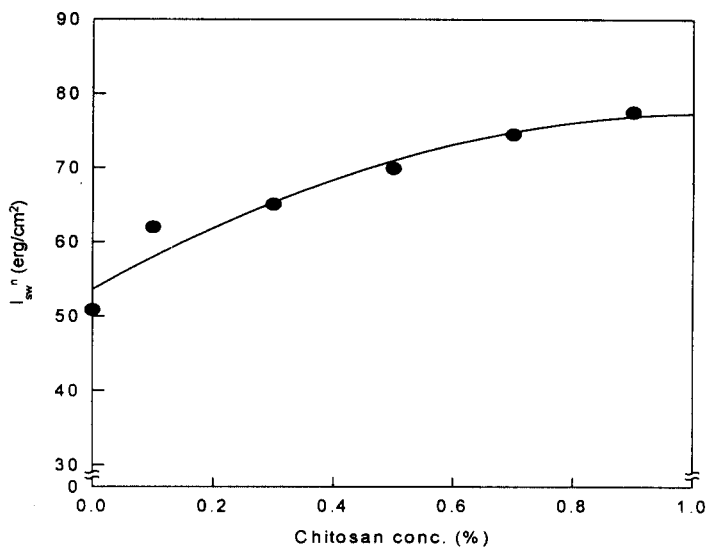


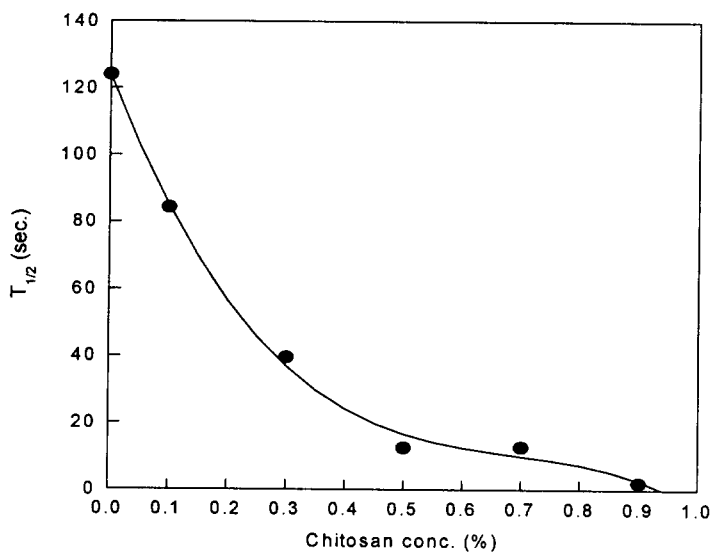
Fig. 2. FT-IR(ATR) spectra of film, chitosan-treated PET film and chitosan film.



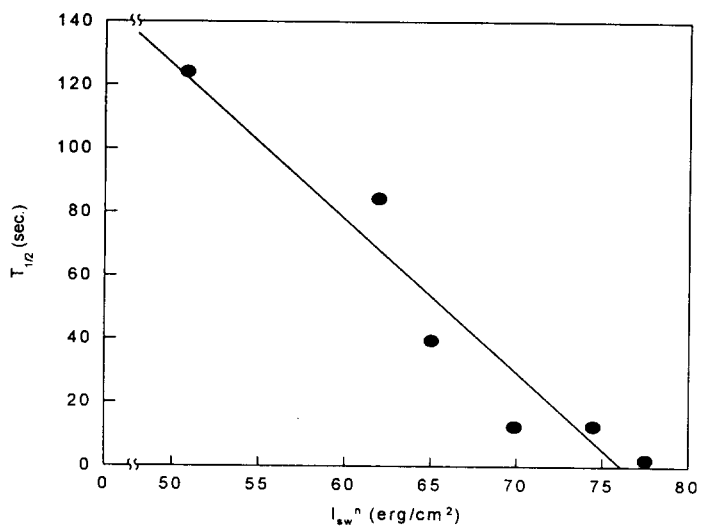
**Fig. 3. Relationship between surface free energy and chitosan concentration.**



**Fig. 4. Relationship between nondispersive interaction energy and chitosan concentration.**



**Fig. 5. The change of half decay time of static electricity with the chitosan concentration.**



**Fig. 6. Relationship between half decay time of static electricity and nondispersive interaction energy of chitosan-treated PET film.**