키토산과 음이온 생체고분자를 이용한 복합체 섬유의 제조

안기래, 양갑승, 조종수*
전남대학교 섬유공학과, *고분자공학과

1. 서론

지구상에 풍부하게 존재하는 키토산(chitosan)은 갑각류의 껍질에서 추출한 키틴(chitin)을 탈아세틸화해서 얻어지는 다당류로서 독성이나 부작용이 없어 생체적합성이 요구되는 분야인 의약품, 의료용구, 건강보조식품으로 사용하기 위해 널리 연구되고 있다. 키토산은 키틴과 달리 산성용액에 쉽게 용해되어 공업적인 응용이 용이하며 H. Struszczyk 등[1]은 키토산을 방사하여 섬유를 제조하였고 그것의 분자구조 등의 조건을 달리하여 생분해과정의 차이를 실험하였다. 알긴산(alginic acid)은 해조류에서 추출한 다당류로써 키토산과 함께 생체고분자로 이미 알려져 있다. Y. Kobayashi 등[2]은 알긴산 나트륨 수용액을 방사하고 $CaCl_2$, $BaCl_2$, $AlCl_3$ 등의 수용액으로 응고시킨 다음 접착 특성이 있는 점을 이용하여 부직포를 제조하였다. J. Dutkiewicz 등[3]은 양이온을 띤 키토산과 음이온 고분자 물질인 헤파린(heparin), 알긴산 나트륨(sodium alginate), poly(acrylic acid) 등을 사용하여 고분자 전해질(polyelectrolyte) 복합체를 형성시켜 막을 제조하였다.

본 실험에서는 항미생물성이 우수한 것으로 알려져 있고 양이온성 생체 재료인 키토산과 음이온성을 띠는 생체 재료인 알긴산 나트륨의 복합체 형성의 유무를 확인하고 키토산 혼합용액을 응고욕으로 하고 알긴산 나트륨을 방사하여 이온복합체를 형성하게 하여 섬유를 제조하였다. 이렇게 제조된 섬유의 역학적 특성을 살펴보았다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

사용한 키토산은 고분자량과 초저분자량으로 점도는 각각 157cps와 3.13cps였다. 그 점도는 상온에서 1%초산용매, 1%키토산용액을 측정한 것이다. 탈아세틸화도는 각각 86.96%, 87.75%로 (주)세화에서 만든 것을 사용하였고 알긴산 나트륨은 **純正化學**(日本)에서 만든 것을 사용하였다. 키토산의 용매로 사용된 아세트산(acetic acid)과 알긴산 나트륨의 가교제로 사용된 염화칼슘($CaCl_2$)은 모두 1급시약을 사용하였다.

2.2 복합체 형성

키토산과 알지네이트 용액을 pH 4로 동일하게 한 후 농도를 10^{-3}~10^{-1}%(w/v)으로 변화시켜가며 1:1농도비로 실온에서 서서히 반응시켰다. 반응물을 여러번 증류수로 수세한 후 실온에서 하루이상 방치하고 진공건조시켰다.

2.3 방사

방사는 도프조, 방사노즐, 응고조, 권취롤러로 구성된 실험실적 규모의 습식방사장치를

사용하였으며 방사원액의 농도는 7%(w/v)이며 응고액으로는 2.5, 5(g/100ml)인 염화칼슘수용액을 단독으로 사용한 것과 염화칼슘과 0.5, 1(g/100ml)키토산의 혼합용액을 응고용액으로 사용하였다. 방사조건은 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Spinning conditions.

Dope conc. (%)	Coagulation bath						Take-up speed (m/min)	Pressure (kg/cm^2)
	Temperature(℃)	Composition(g/100ml)						
7	10	Chitosan	0	0.5	1	0	0.5	13.13	2
		$CaCl_2$	2.5	2.5	2.5	5	5		

2.4 점도측정

반응용액의 농도를 변화시켜가며 25℃의 항온 수조에서 Ostwald점도계를 사용하여 환원점도를 측정하였다.

2.5 UV 투과도측정

UV2101(Shimadzu, Japan)로 440nm에서의 transmittance를 측정하였다.

2.6 FT-IR분석

복합체 형성실험에서 얻은 반응물과 방사한 섬유에 FT-IR(Nicolet 520P, USA)을 행하였다.

2.7 인장시험

만능인장시험기(Shimadzu, Japan)를 사용하여 시험편길이는 20mm, Full-scale load 5kgf, 인장속도 10mm/min로 하였으며 습강도는 증류수에 1분이상 충분히 침지후 한국공업규격 KS 0323에 따라 시험하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 농도변화에 따른 키토산과 알지네이트, 혼합용액의 환원점도를 측정한 결과이다. 키토산과 알지네이트는 고분자 전해질의 특유한 점도특성을 보이며 혼합용액의 점도는 산술평균점도보다 훨씬 낮은 환원점도값을 보이고 이는 두 고분자간의 복합체 형성으로 인한 결과로 추측된다.

Fig. 2는 알지네이트, 키토산 혼합비에 따른 UV transmittance의 변화이다. 알지네이트와 키토산의 혼합비가 6:4인 곳에서 가장 낮은 투과율을 보였으며 이는 알지네이트와 키토산사이에 용이하게 복합체가 형성되어 탁도가 증가하여 나타나는 현상으로 보인다.

Fig. 3은 복합체 형성실험에서 얻은 반응물의 FT-IR결과이다. 알긴산 나트륨은 1608㎝$^{-1}$부근에서 카르보닐기에 흡수밴드를 보이고 알지네이트/키토산 복합체에서는 카르보닐기의 흡수밴드가 1618㎝$^{-1}$부근으로 이동한 것으로 보아 carboxylate이온과 키토산의 $-NH_3^+$가 착체를 형성했을 것으로 보인다.

Fig. 4는 양이온성인 키토산과 음이온성인 알지네이트간의 예상되는 복합체 섬유의 단면

도이다. 알긴산 나트륨으로 방사한 섬유의 표면에서 키토산과의 이온복합체 층이 형성되어 섬유는 세층의 구조를 이룰 것으로 기대된다.

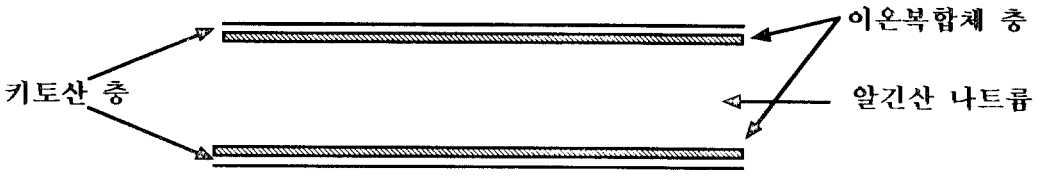

Fig. 4. Proposed schematic diagram of the ion complex fiber formed from Na-alginate and chitosan.

Fig. 5는 키토산의 혼합용액을 응고욕으로하여 방사한 섬유의 FT-IR결과이다. 키토산을 혼합하지 않은 $CaCl_2$응고욕에서 방사한 섬유는 칼슘이온에 의해 카르보닐기의 흡수밴드가 1608㎝$^{-1}$에서 1622㎝$^{-1}$부근으로 이동한것이 보이며 키토산의 혼합용액으로 방사한 섬유에서도 비슷한 위치에서 흡수밴드를 볼 수 있는데 이는 알지네이트가 분자량이 작아 이동이 용이한 칼슘이온과 쉽게 반응한 것으로 키토산의 영향이 착체형성에 그다지 크지 않았던 것으로 추측된다.

Table 2는 농도가 2.5, 5(g/100ml)인 염화칼슘용액과 키토산 0.5, 1(g/100ml)의 혼합 용액을 응고욕으로 사용하여 섬유를 제조하여 그것의 乾강도와 濕강도를 측정하였다. 乾강도는 키토산의 농도가 증가함에 따라 약간의 증가를 보였고 濕강도는 모두 비슷한 낮은 값을 보였다.

Table 2. Physical properties of the alginate fiber coagulated in $CaCl_2$ solution and the fiber treated with chitosan on it.

		$CaCl_2$ 2.5(g/100ml)			$CaCl_2$ 5(g/100ml)	
		Chitosan 0g	0.5g	1g	0g	0.5g
denier(d)		226.5	279	205.5	175.5	334.5
strength (gf/d)	dry	0.62	0.95	1.05	0.32	0.35
	wet	0.0002	0.17	0.17	0.15	0.14

4. 결론

양이온성을 보이는 키토산과 음이온성을 보이는 알지네이트사이에 이온복합체가 형성되었다. 그러나 섬유제조를 위하여 키토산과 염화칼슘($CaCl_2$) 혼합용액을 응고욕으로 사용하여 방사한 알지네이트섬유에서는 섬유물성에 미치는 키토산의 영향은 그다지 크지 않았다.

참고문헌

1. C. J. Brine(Ed), "Advances in Chitin and Chitosan", pp.580-585, Elsevier Applied Science, 1992.
2. Y. Kobayashi and R. Matsuo, J. Appl. Polym. Sci, **31**, 1735(1986)
3. C. J. Brine(Ed), "Advances in Chitin and Chitosan", pp.496-505, Elsevier Applied Science, 1992.

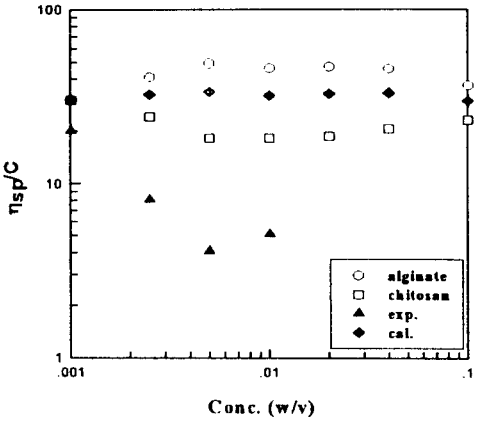

Fig. 1. Viscosity dependence of 1/1 (w/w) mixture on concentrations.

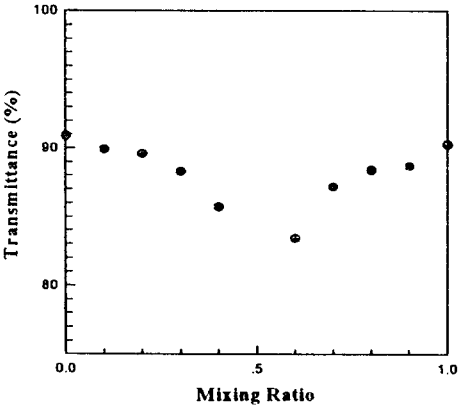

Fig. 2. Variation of UV transmittance at various mixing ratio.

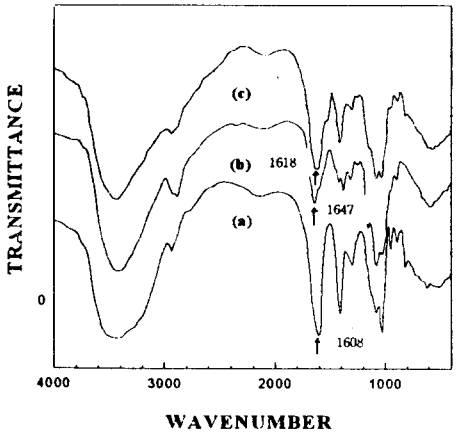

Fig. 3. IR spectra of alginate-chitosan mixtures.
(a) alginate (b) chitosan
(c) alginate-chitosan mixture

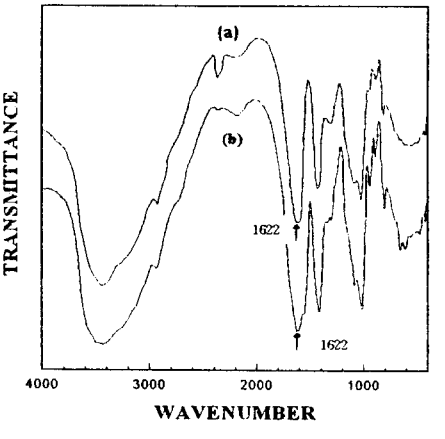

Fig. 5. IR spectra of the alginate fiber coagulated in $CaCl_2$ solution(a) and the fiber treated with chitosan on it.(b)