

## 셀룰로오스/N-2-hydroxypropyltrimethylammonium chitosan chloride(HTCC) 블렌드 섬유의 제조와 물성

남창우, 김영호\*, 고석원

서울대학교 섬유고분자공학과, \*충실대학교 섬유공학과

### 1. 서론

키토산은 키토산을 탈아세틸화시켜 제조한 물질로서, 우수한 향미생물성, 생분해성, 비독성 및 강한 이온흡착능 등 여러 가지 우수한 성질을 지니고 있어 이러한 특성을 섬유에 응용하기 위하여 저분자화하여 가교제로서 섬유에 부착시키는 방법[1], 섬유고분자와의 블렌딩[2,3] 등 여러 방법이 연구되어 왔으나 제조비용 및 공정상의 단점 등으로 사용에 제한이 따르고 있다. 또한 셀룰로오스는 지구상에서 가장 풍부한 소재의 하나로 의료용으로 널리 사용되고 있으며 특히 용해후 방사하여 제조된 재생셀룰로오스섬유는 흡습성, 대전방지성 등 우수한 성질들에 의해 고급 의료용 소재로 각광받고 있다. 재생셀룰로오스 섬유로는 비스코스 레이온과 최근 공해문제를 거의 일으키지 않는 것으로 알려진 amine-oxide계 용매인 N-methylmorpholine N-oxide (NMMO)를 이용하여 1980년대부터 생산된 Tencel[4,5] 등이 공업화되어 있다.

키토산은 1차 구조가 셀룰로오스와 유사하고 우수한 향균특성을 지니고 있어 셀룰로오스와 블렌드 사용할 경우 키토산 섬유가 갖는 물성저하를 방지하고 셀룰로오스 섬유에 향균성을 부여 하는 등 서로의 장점을 살릴 수 있지만 키토산이 일반적인 셀룰로오스 용매계에서 용해되지 않으므로 공용매를 사용하여 키토산과 셀룰로오스를 블렌딩 시키는 방법은 그 가능성이 희박하다. 그러나 용매가 제한되어 사용에 제약이 따르는 키토산에 에폭시기를 갖는 4급 암모늄염인 glycidyltrimethylammonium chloride(GTMAC)를 반응시켜 키토산에 수용성을 부여하면 서도 더욱 우수한 향미생물성을 갖는 키토산 유도체인 N-2-hydroxypropyltrimethyl ammonium chitosan chloride(HTCC)를 합성할 수 있으며[6], 이는 셀룰로오스의 직접용매체인 NMMO 수용액에 용해가 가능하므로 셀룰로오스와 HTCC의 블렌딩이 가능할 것으로 본다.

따라서 본 연구에서는 수용성인 4급 암모늄염을 갖는 키토산 유도체인 N-2-hydroxypropyl trimethylammonium chitosan chloride(HTCC)를 합성하고 이를 키토산의 구조와 유사한 셀룰로오스섬유와 NMMO수용액을 공용매로 하여 블렌딩 시킨 후, 건습식방사법으로 셀룰로오스/HTCC 블렌드 섬유를 제조하고, 습식방사 조건과 HTCC의 함량에 따른 셀룰로오스/HTCC 블렌드 섬유의 향미생물성과 물리적 성질의 변화를 검토하였다.

### 2. 실험

#### 2.1 시료 및 시약

셀룰로오스(Tembec사, Canada)는  $\alpha$ -셀룰로오스의 함량이 90% 이상이고 평균중합도가 700인 펄프를 사용하였다. 키토산은 탈아세틸화도 83.9%의 금호화성(주) 시판용을 탈아세틸화시켜 탈아세틸화도 90.5%의 것을 사용하였으며, Glycidyltrimethylammonium chloride (GTMAC)는 순도 80%의 공업용을 사용하였다. 셀룰로오스의 용매는 60% NMMO(Aldrich사)를 사용하였으며 용해과정에서 일어나는 산화와 중합도의 감소를 방지하기 위하여 산화방지제로 n-propylgallate(Aldrich사)를 사용하였다.

#### 2.2 HTCC 합성

탈아세틸화도가 90.5%인 키토산을 5% 초산수용액에 2%농도로 용해시킨 다음 여과시켜 불순물을 제거하고, 4% 가성소다 수용액으로 중화하면서 침전시켰다. 이 침전물을 증류수로 수회 세척하고 메탄올, 아세톤, 에테르로 세정한 후 진공건조하여 이후 실험에 사용하였다.

정제된 키토산 2g에 물 40g을 넣고 교반하면서 촉매로서 1% 아세트산 수용액 1ml를 첨가한 뒤 glycidyltrimethylammonium chloride(GTMAC)를 키토산의 아민 당량의 4배로 투입하고 반응온도 100℃, 질소기류하에서 20시간 동안 기계식 교반기로 반응을 진행하여 투명한 반응물을 얻을 수 있다. 이 반응물을 아세톤/에탄올(1/1) 혼합액에 침지시켜 생성물을 얻었다. 이후 아세톤/에탄올(1/1) 혼합액으로 수회 세척한 뒤 진공건조하여 분말상의 HTCC를 얻었다.

### 2.3 셀룰로오스/HTCC 블렌드액의 조제 및 방사

일정비율의 HTCC와 60% NMMO수용액을 상온에서 교반하여 HTCC를 완전히 용해시킨 후 산화방지제인 n-propylgallate를 중량무게비로 0.2%를 첨가하고 60℃에서 진공건조시킨 가루상의 펄프를 넣고 95℃에서 약 4시간동안 진공상태에서 반응시켜 셀룰로오스/HTCC 블렌드액을 제조하였다.

제조된 셀룰로오스/HTCC 블렌드액을 온도조절장치가 부착된 가압방사장치의 Dope조에 이송하고 방사온도 95℃, 3cm의 air-gap, 0.2mm의 12hole 노즐을 사용하여 질소가스 압력으로 건습식방사를 실시하였다. 이때 용고율은 상온의 10% NMMO 수용액을 사용하였으며 방사후 권취된 섬유는 흐르는 수돗물에서 24시간 침지하여 블렌드 섬유내에 잔존하는 용매를 제거하였다. 이후 50℃에서 2시간동안 건조하여 셀룰로오스/HTCC 블렌드 섬유를 제조하였다.

### 2.4 측정 및 분석

합성된 HTCC의 치환도 측정을 위하여 개량 연소플라스크법에 의하여 염소함량을 구하였다[7]. 셀룰로오스/HTCC 블렌드섬유의 복굴절율을 측정하기 위하여 광학 현미경(Spencer TEP 2010, U.S.A.)을 사용하여 방사된 섬유의 지름을 측정하고, Nicol 편광현미경(Nikon Co.)에 GIF filter와 senarmont compensator를 끼우고 시료의 retardation을 구한 다음 이를 섬유의 지름으로 나누어 복굴절률을 구하였다.

섬도는 섬유를 표준상태에서 24시간 방치한 후 길이와 무게를 정확히 측정하여 구하였다. 셀룰로오스/HTCC 블렌드섬유의 강신도는 섬유를 표준상태에서 24시간 이상 방치한 후 Instron을 사용, 파지거리 20mm, crosshead speed 20mm/min로 하여 섬유의 절단강도와 신장도를 구하였다. 블렌드 섬유의 열분해 거동을 알아보기 위하여 TGA(TG/DTA 6200, Seiko)을 사용하여 질소가스류하에서 측정하였다.

셀룰로오스/HTCC 블렌드섬유의 항미생물성의 평가는 Dow Corning사의 Test Method, CTM0923(1979)의 Shake Flask법에 따랐고, 대상균은 공시균인 황색 포도상구균(*Staphylococcus aureus*)을 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 HTCC의 합성

탈아세틸화도 90.5%인 정제된 키토산을 반응성이 큰 에폭시기를 갖는 4급 암모늄화합물인 glycidyltrimethylammonium chloride(GTMAC)와 반응시켜 키토산의 아민기에 4급 암모늄염이 결합된 N-2-hydroxypropyltrimethylammonium chitosan chloride(HTCC)를 합성할 수 있다. 치환도는 아래의 식에 의하여 구할 수 있으며, GTMAC를 키토산의 아민당량의 4배를 반응시켜 얻은 치환도 0.95의 HTCC를 제조하여 본 실험에 사용하였으며 scheme1에 HTCC의 반응

기구를 나타내었다.

치환도 =  $(203.2 - 42.04x) / (35.45/y - 151.64)$      $x$  : 키토산의 탈아세틸화도,  $y$  : CI 함량

### 3.2 셀룰로오스/HTCC 블렌드 섬유 제조 및 물성

수평균 중합도 700인 펄프와 치환도 0.95의 HTCC를 60% NMMO 수용액을 공용매로 하여 95°C에서 감압교반시켜 깨끗한 셀룰로오스/HTCC 블렌드액을 제조하였다. 이때 블렌드액은 투명하여 용액상태에서 블렌드가 용이하게 되었음을 알 수 있다.

Fig. 1과 2는 HTCC 함량과 권취속도에 따른 셀룰로오스/HTCC 블렌드 섬유의 복굴절률과 절단강도의 변화를 나타내었다. HTCC의 함량이 증가함에 따라 절단강도의 변화는 거의 없으나 복굴절률값은 다소 증가하는 경향을 보이고 있으며, 권취속도의 증가에 의해서는 절단강도와 복굴절률값이 거의 직선적으로 증가하는 경향을 보이고 있다. 절단강도의 경우 최고 2.81g/d의 값을 얻었으며 초기탄성계수값은 59g/d에서 117g/d 까지 얻을 수 있었다.

셀룰로오스/HTCC 블렌드섬유의 열적특성을 알아보기 위하여 열중량분석(TGA)을 실시하여 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 HTCC의 열적안정성이 셀룰로오스에 비하여 크게 떨어지는 것을 알 수 있으며, 셀룰로오스/HTCC 블렌드섬유의 경우 셀룰로오스 섬유에 비하여 초기열분해 온도 및 최대열분해 온도가 감소하는 경향을 보이고 있다.

셀룰로오스/HTCC 블렌드 섬유의 항미생물성을 황색포도상구균(*Staphylococcus aureus*)을 공시균으로 하여 Shake Flask법으로 평가한 결과 HTCC 함량 1%에서 100% 가까운 균감소율을 나타내어 셀룰로오스/HTCC 블렌드 섬유의 항미생물성은 우수함을 알 수 있었다.

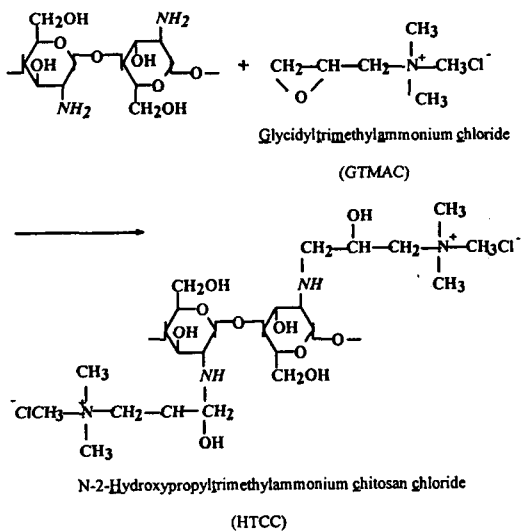
## 4. 결 론

수용성 키토산 유도체인 N-2-hydroxypropyltrimethylammonium chitosan chloride(HTCC)를 합성하고, 이것을 60% NMMO 수용액을 공용매로 하여 셀룰로오스와의 블렌드액을 제조한 후 건습식방사의 방법으로 셀룰로오스/HTCC 블렌드 섬유를 제조하였다. HTCC의 함량, 방사 조건 등을 변화시켜 가며 실험을 행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

HTCC의 함량이 증가함에 따라 셀룰로오스/HTCC 블렌드 섬유의 복굴절률값은 다소 증가하나 절단강도의 변화는 거의 없었으며, 방사공정에서 권취속도가 증가함에 따라 셀룰로오스/HTCC 블렌드 섬유의 복굴절률값과 절단강도가 직선적으로 증가하였다. HTCC 함량 1%에서 100% 가까운 균감소율을 나타내어 셀룰로오스/HTCC 블렌드 섬유의 항미생물성은 우수하였다.

## 참고문헌

1. J. W. Lee, C. W. Nam, and S. W. Ko, Proceedings of The 4th Asian Textile Conference, Vol. 2, p845, 1997.
2. M. Hasegawa, A. Isogai, S. Kuga, and F. Onabe, *Polymer*, **35**, 983(1994).
3. J. A. Ratto, C. C. Chen, and R. B. Blumstein, *J. Appl. Polym. Sci.*, **59**, 1451(1996).
4. N. E. Franks and J. K. Varga, *US Patent*, 4,196,282(1980).
5. C. C. McCorsley, *US Patent*, 4,416,698(1983).
6. Y. H. Kim, H. M. Choi, and J. H. Yoon, *Textile Res. J.*, **68**, 428(1998).
7. G. J. Shugar and J. T. Ballinger, "Chemical Technicians' Ready Reference Handbook", p299, McGraw-Hill, Inc., 1990.



Scheme 1. Reaction scheme for the synthesis of HTCC.

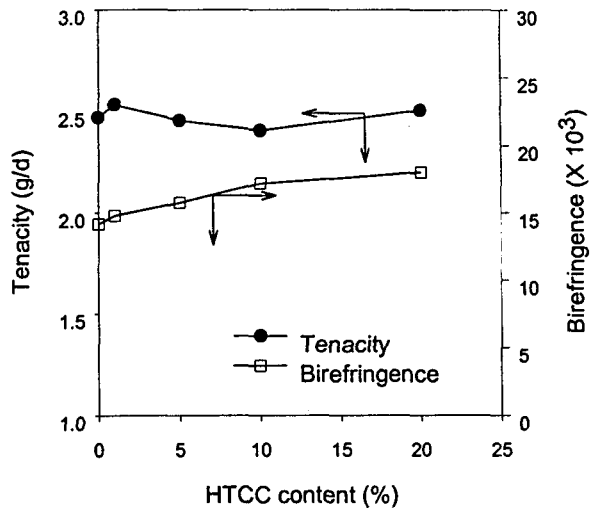


Figure 1. Effect of HTCC content on tenacity and birefringence of cellulose/HTCC blend fiber. Treatment condition: Take/up speed 12m/min.

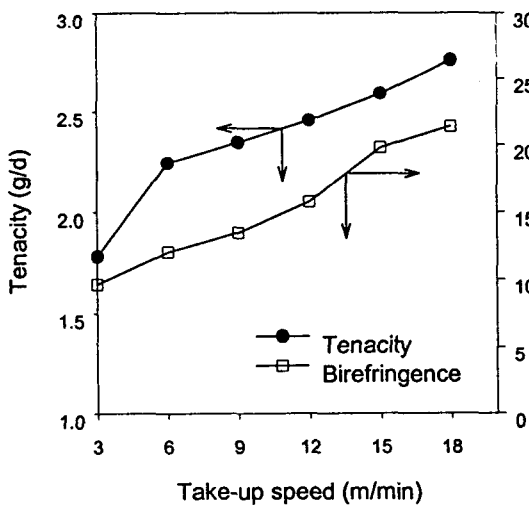


Figure 2. Effect of take-up speed on tenacity and birefringence of cellulose/HTCC blend fiber. Treatment condition: HTCC content 5%.

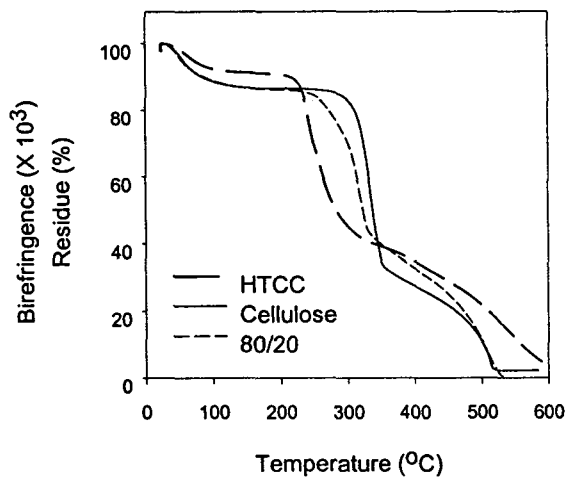


Figure 3. Thermogravimetric analysis of cellulose/HTCC blend fiber.