

플루란 섬유의 제조와 첨가제에 따른 물성변화

양갑승, 박미숙, 이기영*, 이영호**

전남대학교 섬유공학과, *전남대학교 생물화학공학과, ** 두산기술원

1. 서론

플루란은 글루코스 삼량체인 말토티리오스(maltotiose)를 반복단위로 하고, 그 삼량체와는 다른 결합인 α -1,6결합에 의해 반복결합한 고분자 선상 중합체이다(Fig. 1). 플루란은 검정색 효모인 *aureobasidium pullulans*에 의해 배양 생산된 천연 다당류의 일종이다. 플루란은 원료가 저렴하기도 하지만 플루란으로 만들어진 막, 필름(1), 섬유(2) 등의 일반적인 성형물은 투명성, 강인성, 산소 불투과성이 있으며 땅속 수중에서 자연 분해되며 소각에 의해 유독가스와 고열이 발생하지 않으므로 공해를 동반하지 않는다.

2. 실험

방사는 도프조, 방사노즐, 권취롤러, 응고욕의 사용 유무에 따라 응고조로 구성된 실험실 규모의 용액방사 장치를 이용하였다(Fig.2). 각각의 주어진 조건에서 방사액을 제조하였고, 100℃ 정도에서 원형노즐(L/D=0.5m/0.5mm)을 통하여 질소압을 이용하여 방사하였다. 방사조건은 Table 1과 같다.

Table 1에서, 응고조건은 공기 중에서 냉각함으로써 응고하거나, 응고액으로 메탄올이나 에탄올을 사용하였고, 첨가제인 말티톨과 글리세롤, 키토산 등의 첨가제는 모두 증류수에 대한 wt.%이다.

시료의 표시중 HP20G15-1은 Hayashibara회사에서 제조된 수평균 분자량 20만에 15wt%의 글리세롤을 첨가하여 공기 중에서 응고시킨 것을 의미한다. 여기에서 H, D는 회사이름중 첫 알파벳, G(glycerol), M(maltitol), C(chitosan) 등의 첨가제이고 1, 2, 3은 각각 공기중, 에탄올, 메탄올 등의 응고조건을 의미한다.

3. 결과

Figure 3은 첨가제의 종류에 따른 섬유 배향의 차이를 비교하기 위한 편광현미경 사진이다. 2는 1로부터 섬유의 방향을 90° 회전한 것이다. 이 사진의 1과 2를 비교함으로써 섬유의 배향정도를 확인할 수 있다. 1° red plate를 삽입하여 retardation 방향과 섬유축과 평행하거나 직각 방향으로 위치시켰을 때 파장의 가감에 따라 색깔의 변화를 볼 수 있기 때문이다. 말티톨이나 글리세롤을 첨가한 섬유는 회전에 의하여 거의 색 변화를 나타내지 않았지만 키토산을 함유한 섬유는 섬유축과 1° red plate의 retardation 방향이 평행일 때 청색을 나타내었고 거기에서 섬유가 90° 회전했을 때 노란색을 나타내어 섬유내에 분자의 배향이 증가되었고 키토산의 농도가 증가되었을 때 그 정도가 커졌음을 보인다.

방사 특성을 비교하기 위한 방법으로 방사용액의 흐름성을 확인하였다. HP20C3.84용액

은 연속적으로 흐르는 것에 비해 DP25C3.84는 흐름성이 좋지 않은 것으로 평가되었다(Fig. 4). 이러한 현상의 원인을 규명하기 위해 urea와 NaCl을 첨가하여 점도 특성을 비교하였다(Fig. 5). 여기에서 선택된 urea는 플루란 분자간이나 분자내의 수소결합의 차폐제로 NaCl은 이온결합 차폐제로 이용되었다. DP25C3.84는 HP20C3.84에 비해 플루란의 농도에 의한 점도 의존성이 더 크며 이 점도 의존성은 urea나 NaCl을 첨가하였을 때 점도 의존성이 보다 급격하게 감소하여 두 종류의 플루란 용액은 urea를 첨가했을 때 두 종류의 플루란이 거의 같은 점도를 나타내게 된다. 또한 DP25C3.84는 NaCl보다 urea에 의해서 점도 감소가 크게 나타났다. 키토산만의 용액에 urea와 NaCl을 첨가하였을 때는 NaCl의 첨가가 urea의 첨가에 비해서 점도 저하에 더 크게 영향을 미치는 것으로 확인되었다. HP20C3.84는 수소결합이 플루란 농도가 증가하여도 크게 증가하지 않는 반면 DP25C3.84는 농도의 증가에 따라 수소결합의 농도가 크게 증가함을 알 수 있다. 이러한 농도 증가에 대한 수소결합의 증가가 용액의 흐름 특성을 저하시켜 방사성이 떨어져 방사된 섬유의 역학적인 특성의 저하로 이어지는 것으로 추측된다.

5. 결론

플루란에 첨가제로서 글리세롤이나 말티톨을 첨가하여 섬유의 유연성을 증가시키고 키토산을 첨가함으로써 플루란 섬유의 용해시간 증가와 강도를 향상시킬 수 있음을 이 실험에서 확인하였다. 또한, 플루란에 첨가제로 키토산을 넣었을 때, 배향이 가장 잘 증가된 것으로 보아 키토산의 첨가가 플루란의 수소결합의 형성을 방해하여 분자간의 배향발달에 기여한 것으로 추측된다. 플루란의 농도의 증가에 따라 수소결합의 농도 역시 증가하는 것으로 추측되나 생산 회사별로 H사의 것이 D사의 것에 비해서 농도에 따른 의존도가 낮아 방사성이 우수하여 섬유의 역학적인 성질 역시 우수한 것으로 밝혀졌다. 한편 키토산은 항균 특성이 있어서 항균성이 있는 플루란 섬유가 기대된다.

5. 참고문헌

1. 松永博臣, 申江清彦, 寺澤孝之, 北村和, 松本降幸, 昭 54-13565(1979)
2. 中塩兵三, 特開昭 50-123931, (1974)

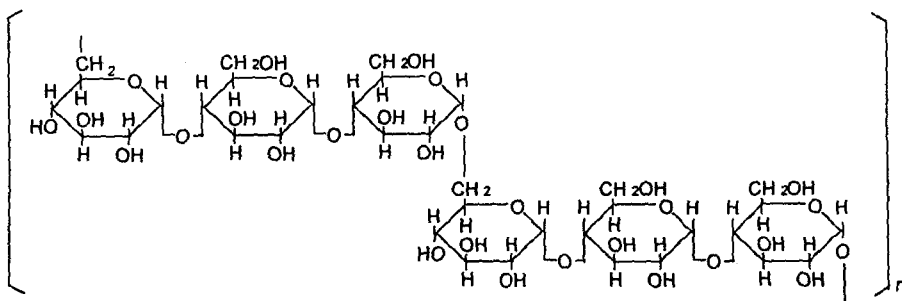


Figure 1. Chemical Structure of pullulan.

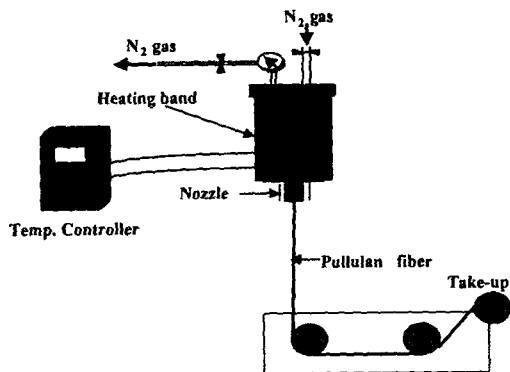


Figure 2. Schematic diagram of the spinning apparatus.

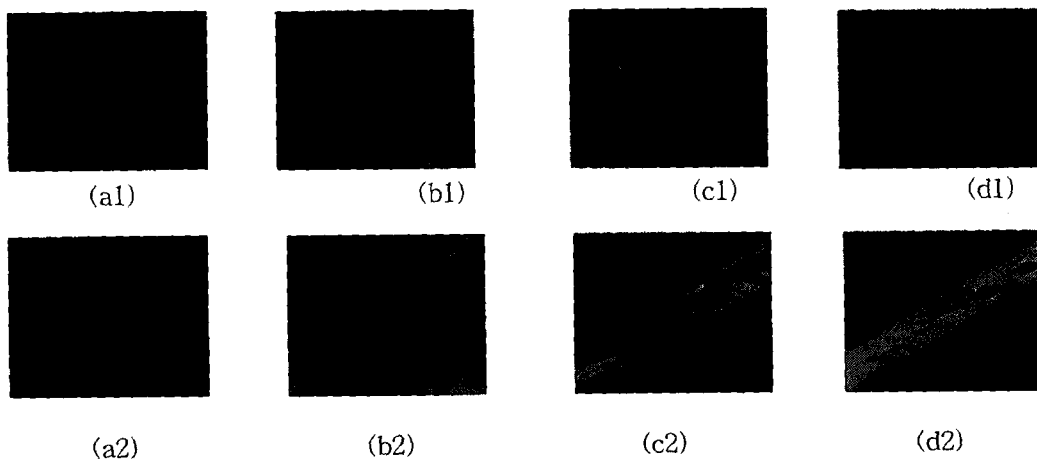


Figure 3. Polarized light microphotography of the pullulan fibers.
 (a1)(a2)HP20M30-1; (b1)(b2)HP20G15-1; (c1)(c2)HP20C1.96-1; (d1)(d2)HP20C3.8-1
 2; rotate the stage 90o from 1

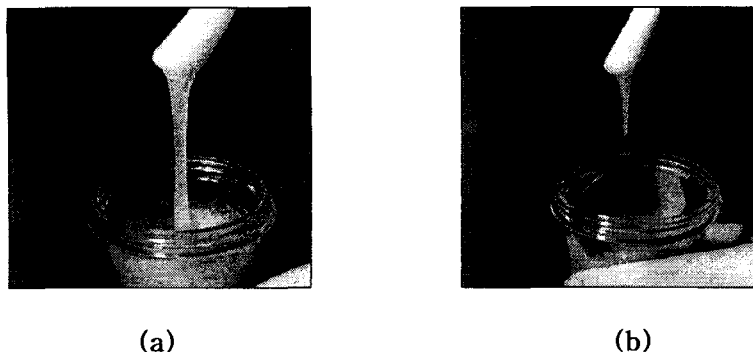


Figure 4. flow pullulan of the pullulan solutions at 33wt.%
 (a) HP20C3.84-1 (b) DP25C3.84-1

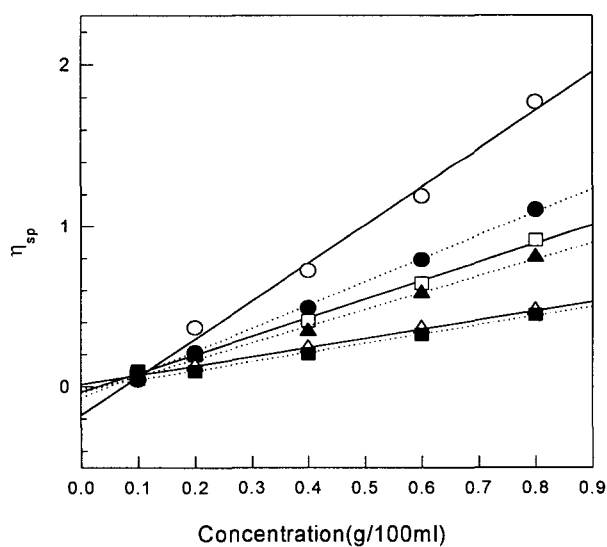


Figure 5. η_{sp} dependence on pullulan concentration.

(○: H pullulan, □: H pullulan in 0.1M NaCl aqueous solution, △: H pullulan in 0.1M urea aqueous solution; ●: D pullulan, ■: D pullulan in 0.1M NaCl aqueous solution, ▲: D pullulan in 0.1M urea aqueous solution).

$$\eta_{sp} = \frac{t}{t_0} - 1 = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 \text{ (to: flow time of the solvent, } t \text{: flow time of the solution)}$$