

음이온화제 처리 면에 대한 키토산의 흡착성

윤석한, 김태경, 임용진*

한국염색기술연구소

*경북대학교 공과대학 염색공학과

I. 서론

최근 생활 수준의 향상으로 섬유 제품에 대한 소비자들의 요구 수준이 높아짐에 따라 보다 환경 및 인체친화적이고 기능성이 강화된 제품에 대한 수요가 증가하고 있다. 그 중 키토산은 식용, 약용 및 다양한 기능성 첨가제로 주목을 받고 있으며, 최근까지 키토산에 관한 많은 연구가 진행되어 왔다. 키토산의 섬유에 대한 응용에 있어서는 항균·방취 가공에 관한 분야가 가장 활발히 진행되고 있는데, 기존의 키토산 처리방식은 대부분 키토산 단독 또는 키토산과 가교제 혼합액에 섬유를 침지시켜서 일정한 pick-up이 되도록 처리하는 padding법에 의존해 왔다. 그러나 이러한 경우 처리직물의 촉감이 딱딱해지는 등의 단점이 있었다.

이러한 padding법과는 달리 본 연구에서는 흡진법에 의한 키토산 처리를 시도하였다. 키토산의 분자구조에는 매 반복단위마다 아민기(-NH₂)가 하나씩 존재하는데, 이 아민기가 산 용액에서는 protonation되어서 -NH₃⁺ 상태로 존재한다. 만일 면섬유에 음이온기를 부여한다면 키토산의 -NH₃⁺와 면섬유에 부여된 음이온기와의 이온결합에 의해 키토산의 흡착량이 증가할 것으로 생각된다. 따라서 본 연구에서는 면섬유에 음이온기를 부여하기 위해 저온고착형 반응성염료의 반응기인 dichlorotriazine환을 가지는 음이온화제를 합성하고, 이를 반응성염료의 고착과 동일한 방법으로 면섬유에 처리함으로써 공유결합성의 음이온기를 면섬유에 도입하였다. 음이온기가 도입된 면직물에 양이온을 가지는 키토산을 처리하여 각 조건에 따른 키토산의 흡착성 및 이에 따른 항균성을 조사하였다.

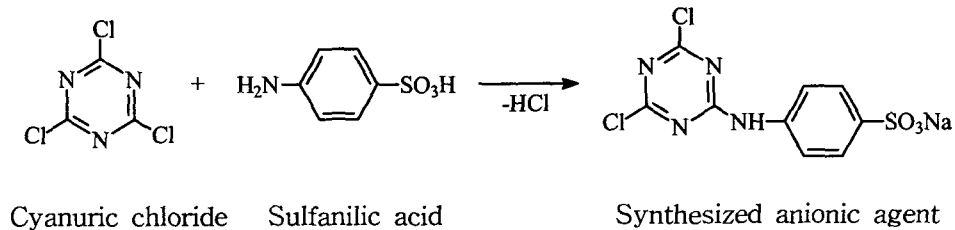
II. 실험

1. 시료 및 시약

시료로는 시험용 표준백면포를 사용하였으며, 키토산은 Aldrich사의 저, 중, 고분자량의 세 종류(Viscosity : 20~200, 200~800, 800~2,000cps in 1% solution/1% acetic acid)를 사용하였다. 그 외의 시약은 시약I급을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

2. 실험방법

2.1. 음이온화제 합성



Cyanuric chloride 0.03mole(5.7g)/40ml acetone을 증류수 90ml와 분쇄한 얼음 90g에 교반하면서 서서히 10분간 첨가한다. 첨가 후 2N의 HCl 0.6ml를 첨가하여 pH 1~2를 유지한다. Cyanuric chloride 분산액에 sulfanilic acid 0.03mole(5.196g)와 Na₂CO₃ 0.016mole(1.73g)을 증류수 48ml에 완전히 녹인 용액을 첨가한다. 여기에 20% Na₂CO₃ 용액을 첨가하여 pH 6으로 조정후 60분 간 교반한다. 반응이 끝난 후 반응물을 진공 여과하고 acetone으로 수회 여과 세척한 후 진공 건조시켜 9.76g의 생성물을 얻었다. (수득율 : 94.8%)

2.2. 음이온화제 처리

1.0g의 면직물을 합성한 음이온화제 1% owf를 사용하여 욕비 30 : 1 조건에서 온도, 알칼리 농도, 염의 농도를 달리하여 밀폐된 실린더형의 pot내에서 60min간 처리하였다. 염색기는 고압pot형의 Auto Textile Dyeing Machine(고려과학산업, 한국)을 사용하였다. 반응을 촉진시키기 위한 알칼리와 염은 탄산나트륨(Na₂CO₃)과 황산나트륨(Na₂SO₄)을 사용하였다.

처리가 끝난 후 pot 내부와 섬유 상에 남아있는 미고착 음이온화제를 일정량의 뜨거운 증류수로 완전히 수세하여 모으고, 분광광도계(UV Spectrophotometer, Scinco, KOREA)를 사용하여 이 수세액의 흡광도를 측정후, 미리 작성된 검량선으로부터 농도를 계산하고 초기 음이온화제량으로부터 고착량을 구하였다.

2.3. 키토산 처리

1% 초산수용액에 1%의 농도로 키토산을 용해시켜 키토산 수용액을 만든 후, 면직물을 욕비 100 : 1 조건에서 80℃, 40분간 처리하였다. 키토산 처리 후 1% 초산수용액으로 수차례 비등시켜 미고착 키토산을 완전히 제거하였다.

2.4. 양모용 반응성염료(Lanasol Red 5B)에 의한 염색

키토산의 흡착량을 비교하기 위한 방법으로써 양모용 반응성 염료인 Lanasol 염료를 사용하여 산조건에서 키토산 처리 면직물을 염색하였다. Lanasol 염료는 양모섬유의 아민기

(-NH₂)와 반응하는 반응기인 α -bromoacrylamide를 가지는 양모용 반응성염료로서 셀룰로오스의 하이드록실기(-OH)와는 거의 반응하지 않는다. 따라서 키토산 처리된 면직물을 Lanazol 염료로 염색하면 면직물에 처리된 키토산의 아민기와 반응염색되므로 이때의 K/S를 측정하면 키토산의 흡착량을 비교할 수 있다.

키토산 처리된 면직물을 Lanazol Red 5B(5% owf), 초산(3% owf), Ammonium sulfate(2% owf)를 사용하여 욕비 100 : 1에서 100°C, 40분간 염색하였으며, 염색 후 수 차례 증류수로 비등시켜 미고착 염료를 완전히 제거하였다.

III. 결과 및 고찰

3.1. 합성 음이온화제의 분석

3.1.1. LC-MS 분석

합성한 음이온화제를 LC/MSD(HP, USA)를 이용하여 이동상으로 물과 메탄올을 사용하여 gradient mode로 C18 column에 의해 각 성분들을 분리하고, 이 중 major peak인 RT 22.943에서의 mass를 분석하였다. Fig. 1에 의하면 m/z 319.2에서 최대 abundance를 가지는 peak가 나타난다. 합성된 음이온화제의 분자량이 343.2이므로 m/z 319.2는 분자량에서 Na와 H가 빠진 형태(319.2=343.2-23-1)임을 알 수 있다. m/z 320.8(A+2)과 323.2(A+4)의 peak는 각각의 intensity가 64%와 10%로서, 이론적으로 존재하는 염소원자의 isotope에 의한 peak의 intensity와 동일하므로 합성된 음이온화제의 triazine환에 있는 두 개의 염소이온이 존재함을 명확히 알 수 있으며, 이로부터 합성된 음이온화제가 예상대로 저온반응형의 반응성염료 형태로 합성되었음을 확인할 수 있다.

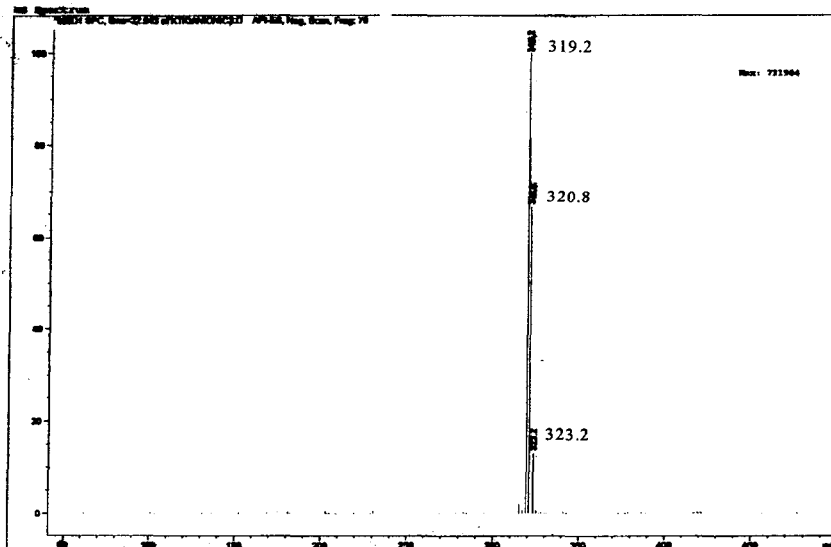


Fig. 1. MS spectrum of synthesized anionic agent.

3.1.2. 원소분석

Table 1에 원소분석기 EA 1108(FISONS, Italy)을 이용한 원소 분석의 결과를 나타냈다. 원소 분석의 결과에 따르면 합성된 음이온화제의 원소 성분비가 이론적인 성분비와 거의 일치하고 있음을 확인할 수 있다.

Table 1. Elemental Analysis of synthesized anionic agent.

Elements	C	H	O	N	S
Theoretical element %	31.50	1.47	13.99	16.33	9.34
Measured element %	30.84	1.57	14.32	15.33	8.99

3.2. 음이온화제의 처리조건에 따른 고착량

Fig. 2에 온도에 따른 음이온화제의 고착량을 나타내었다. Fig. 2에 따르면 30℃에서 80℃ 구간내에서는 30℃가 최적 처리조건임을 알 수 있다. 이러한 결과로부터도 합성한 음이온화제가 저온반응형의 반응성염료의 형태임을 확인할 수 있다. 탄산나트륨(Na_2CO_3)과 황산나트륨은 각각 0.5~1.0g/L와 200g/L가 음이온화제의 최적처리농도로 나타났다. 이 후 실험에서는 음이온화제 처리시 30℃, 탄산나트륨(Na_2CO_3) 1.0g/L, 황산나트륨 200g/L로 고정하였다.

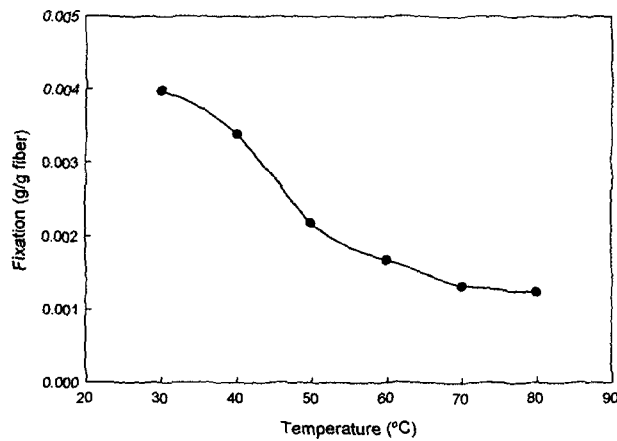


Fig. 2. Relationship between anionic agent fixation and treated temperature.

3.3. 키토산 처리

음이온화제 처리면에 대해 키토산의 분자량별, 처리시간별 그리고 농도별로 키토산을 처리한 후 Lanazol 염료로 염색하여 키토산 흡착량을 비교하였다.

Fig. 3의 키토산의 분자량별 처리에서는 음이온화제를 처리하지 않고 키토산을 처리한 경

우에는 저분자량과 중분자량의 키토산이 비슷한 흡착량을 나타냈으며, 고분자량의 키토산의 흡착량은 상대적으로 낮음을 알 수 있다. 이에 비해 음이온화제로 처리된 면직물의 경우는 음이온화제를 처리하지 않은 경우보다는 전체적으로 많은 키토산 흡착량을 보이고 있으며, 분자량에 따라서도 분자량이 작아질수록 지속적으로 흡착량이 증가하는 경향을 나타냈다. 이는 분자량이 클수록 키토산 분자쇄 전체가 효과적으로 면과 흡착하기가 어려워지기 때문인 것으로 생각된다.

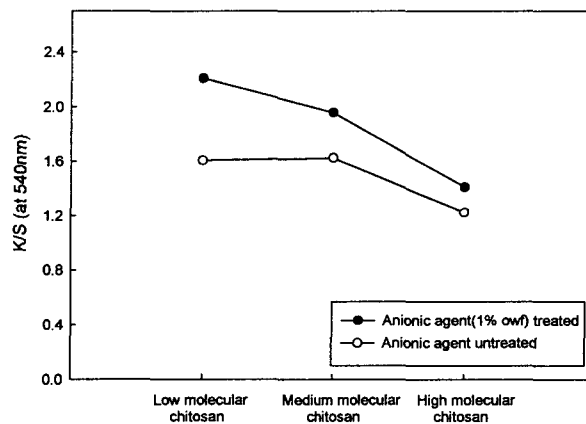


Fig. 3. Effect of chitosan molecular weight on the K/S values of cotton dyed with Lanazol Red 5B.

Fig. 4는 키토산의 처리시간에 따른 흡착량의 차이를 비교한 것으로 처리 시간이 증가함에 따라 키토산의 흡착량은 계속 증가하고 있으나, 음이온화제를 처리한 후 키토산 처리를 한 경우에는 40분을 지나면서 키토산 흡착량의 증가가 완만해지고 있다. 이 경우에도 역시 음이온화제를 처리한 경우가 처리하지 않은 경우보다 키토산의 흡착량이 훨씬 크게 나타났다.

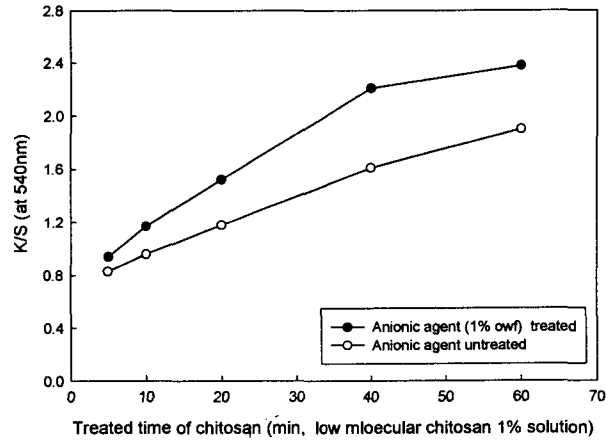


Fig. 4. Effect of chitosan treating time on the K/S values of cotton dyed with Lanazol Red 5B.

Fig. 5는 키토산 용액의 농도에 따른 키토산 흡착량의 변화를 나타낸 것으로 키토산 용액의 농도가 2%까지는 키토산의 흡착량도 직선적으로 증가하고 있으며, 동일 조건에서 음이온화제를 처리한 면의 경우 키토산의 흡착량이 약 30% 정도 더 많음을 알 수 있다.

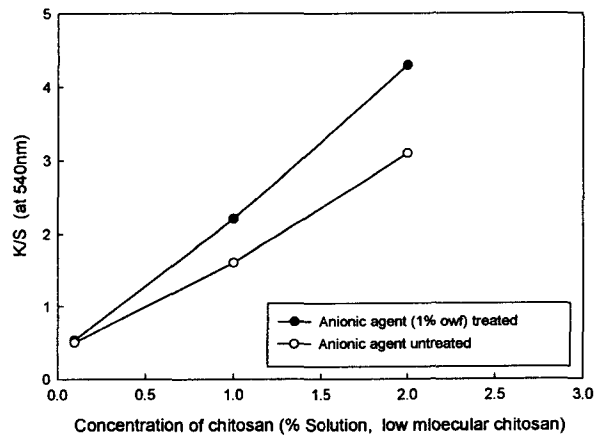


Fig. 5. Effect of chitosan concentration on the K/S values of cotton dyed with Lanazol Red 5B.

IV. 결론

면과 공유결합을 형성하는 dichlorotriazine계의 저온반응형 음이온화제를 합성하고 이를 면직물에 처리하여 면에 음이온기를 도입하였다. 음이온기가 도입된 면에 키토산 수용액을 이용하여 흡진법으로 처리한 결과 음이온화제를 처리하지 않은 면에 비해 처리한 면의 경우가 키토산의 흡착량이 더 증가하였음을 확인하였다. 이는 키토산의 $-NH_3^+$ 와 음이온화제가 처리된 면의 음이온기($-SO_3^-$)가 서로 이온결합을 형성하여 더 많은 키토산이 고착되었기 때문으로 생각된다.

V. 참고문헌

1. Mattheus F. A. Goosen, "Application of Chitin and Chitosan", Technomic Publishing Co. (1997)
2. George A. F. Roberts, "Chitin Chemistry", The macmillan press Ltd. (1992)
3. J. J. Kim, S. H. Kim, D W Jeon, *J. Kor. Fiber Soc.* , **32**, 782 (1995)
4. R. A. A. Muzzarelli, "Chitin", Pergamon Press, NY (1977)
5. Y. Shin, I. Holme, *J. Kor. Fiber Soc.*, **31**, 583 (1994)
6. S. Matsukawa, M. Kasai, and Y.Mizuta, *Sen-i Gakkaishi*, **51**, 17 (1995)
7. S. W. Park, S. Y. Lee, I. S. Cho, H. Cho, *J. Kor. Soc. Dyers & Finishers*, **9**, 337 (1997)