

견 피브로인/카이토산 복합체 섬유의 제조 및 특성화 (I)

박근후, 류동일, 오상연, 신윤숙*, 박원호**

전남대학교 공과대학 섬유공학과, *전남대학교 가정대학 의류학과,

**금오공대 고분자공학과

1. 서론

카이토산(chitosan)은 항미생물성, 무독성, 인체적합성 및 양이온성 등의 특성을 지니며 항균, 방취, 보습, 생체적합성 및 생분해성 등의 다양한 기능을 나타내고 있는데¹⁻⁵⁾, 이를 바탕으로 카이토산을 단독 또는 다른 천연섬유재료와 복합화시키는 연구가 행해지고 있다. 본 연구에서 선택한 카이토산과 복합체를 형성할 수 있는 성분인 견 피브로인(silk fibroin)은 17 종의 아미노산으로 이루어진 단백질로서 의류용 및 의료용 재료로서 이용되고 있는 고급섬유재료이다. 특히 견 피브로인은 항혈전성 등의 성질을 지니고 있어 카이토산과의 복합화를 통하여 의료용 재료로서 적합한 물성을 지닐 것으로 예측되어진다.

현재까지는 카이토산/견 피브로인의 복합체 형성을 통한 복합체섬유의 제조 및 특성화에 관한 연구가 행해진 바 없다. 이는 카이토산과 견의 공통용매가 잘 알려져 있지 않으며, 특히 견의 용해에 있어 일반적인 용매로서 진한 염용매에서 용해되는 것으로 알려져 있으나⁶⁾ 카이토산은 염용매에 전혀 용해되지 않는 성질을 지니고 있다. 또한 진한 산용매계에 있어서도 견 피브로인이 쉽게 용해되어 짧은 시간에 걸쳐 분해가 발생하거나 산화하여 갈변하는 특성을 지니므로 카이토산과 견 피브로인의 공용매 선정에 있어 문제점을 지니고 있다.

본 연구에서는 견 피브로인과 카이토산의 공통 용매로서 견 피브로인의 분해과정이 느린 85 % 인산과 이에 따른 응고제로서 아세톤, 아세톤/알코올 및 3M의 황산암모늄을 선택하여 습식방사를 행하였으며 농도, 연신비, 카이토산 분자량, 응고제에 따른 복합체 섬유의 특성을 고찰하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

본 실험에 사용한 견 피브로인은 올레인산 나트륨에 의한 2차 정련법에 의해 세리신을 제거하여 건조한 후 사용하였다. 카이토산은 각각 점도가 5.8, 50, 108, 412 cps(25 °C, # 1)이며 탈아세틸화도가 88 이상인 것을 분쇄하여 사용하였다.

견의 정련에 사용한 올레인산 나트륨과 중화에 사용한 탄산나트륨은 시판 그대로 사용하였으며, 견 피브로인과 카이토산의 공용매 85 % 인산과 응고제로 사용한 황산암모늄 및 알코올류(메탄올 및 에탄올) 역시 시판용 시약을 정제하지 않고 사용하였으며 아세톤은 공업용시약으로서 분별증류하여 사용하였다.

2.1 견의 정련

견의 정련은 시판용 생사를 온수로 세척한 후 건조한 후 0.3 % 올레인산 나트륨으로 1:100(w/v)으로 하여 95 °C에서 2시간 동안 처리한 후 끓는 물로 세척한 후 다시 0.1 % 올레인산 나트륨에서 같은 조건하에서 1시간 처리한 후 0.05 % 탄산나트륨으로 중화 후 세척 건조하였다. 이때 제거된 세리신 성분은 견 성분의 23 %이었다.

2.2 용해 및 유변학적 특성

실온에서 85 % 인산에 카이토산을 1~4 %의 농도로 천천히 교반하여 용해시킨 후 정련된 견 피브로인을 넣어 10분 동안 교반하면서 완전히 용해한 후 필터를 이용하여 용해되지 않은 잔류 성분을 제거하였다. 각 조건에 따른 점도는 회전식 점도측정기(Brookfield viscometer, USA)를 사용하여 측정하였다.

2.3 방사성 시험

견 피브로인/카이토산 복합체의 방사성을 시험하기 위하여 습식방사장치를 제작하여 습식방사를 행하였으며 견 피브로인과 카이토산의 비를 달리하여 제조한 혼합용액을 여러 응고액하에서의 방사성을 시험하기 위하여 응고제를 아세톤, 아세톤/알코올, 3M 황산암모늄 수용액하에서 각각 방사하였다. 방사육의 온도는 황산암모늄 수용액의 경우를 제외하고 모두 실온이었으며 황산암모늄 하에서는 상온에서 60 °C로 방사육의 온도를 달리하면서 방사성을 조사하였다. 또한 아세톤/알코올의 경우 응고속도를 조절하기 위하여 혼합비를 달리하였다.

3 결과 및 고찰

견 피브로인은 각종 리튬염, 수산화구리-에틸렌디아민, 각종 금속 염화물(염화칼슘, 염화아연, 염화주석), 할로젠화 아세트산, 진한 무기산류(진한 인산, 염산, 황산) 등에 의해 용해되는 것으로 알려져 있으며 카이토산 역시 산계통의 용매계에 용해한다⁷⁻⁸⁾. 이러한 관점에서 견 피브로인과 카이토산의 공용매계로서 산계통의 용매로서 견 피브로인의 용매인 산계통의 용매계에서 선택하였다. 또한 견 피브로인의 용매인 산 용매 중에서 염산과 황산의 경우 견 피브로인을 매우 빠르게 분해시켜 시간에 따른 점도저하가 매우 크고 갈변하는 특성을 지니고 있어 용매로서는 적당하지 않았다. 이에 비하여 85 % 인산은 실온에서 용해속도가 매우 빠르며 비교적 분해속도도 느려 방사가능한 시간을 보다 오래 유지할 수 있었다. 이때 방사원액

의 점도 방사가능한 점도를 유지하는 시간은 실온에서 3시간, 저온보관시 10시간 정도였으며 카이토산은 저온보관시 수일간 점도변화가 없는 것으로 보아 인산에 대해 안정성을 지니는 것으로 보여진다. Fig. 1은 15 % 견 피브로인 용액의 시간에 따른 점도변화를 보여주고 있으며 4시간 이후에서는 점도가 저하하여 방사성이 저하하므로 방사가능한 견 피브로인의 분해가 크지 않는 2~3시간 이내에서 방사가 이루어져야 함을 알 수 있다. 또한 방사원액의 점도는 1,300 Poise 정도를 기준으로 하여 이보다 낮을 경우 방사과정 및 연신과정에서 사절이 발생하며 보다 높은 경우 용액 내부의 기포가 밖으로 나오지 못하여 역시 사절의 원인으로 작용하였다.

카이토산의 첨가에 따른 점도변화는 18 % 견 피브로인 용액의 점도가 1,540 Poise였던 것이 같은 농도의 견 피브로인/카이토산(16/2, w/w)에서는 2,550 Poise로 급격하게 상승하고 있는 것으로 보아 카이토산과 견 피브로인과의 결합으로 인하여 점도가 급격히 상승하는 것으로 판단된다.

Table 1은 견 피브로인과 카이토산의 혼합 방사원액과 응고액과의 적합성을 나타낸 것으로 응고조건으로서 선택한 3가지 응고액 가운데 3 M의 황산암모늄은 카이토산의 비율이 점차 증가할수록 응고속도가 느려졌다. 이것은 카이토산의 경우 황산암모늄 하에서는 매우 느린 응고속도를 보이기 때문인 것으로 보인다. 그러나 응고욕의 온도가 점차 상승함에 따라 응고속도도 증가하며 이때 방사하여 얻은 섬유의 연신은 4배 연신까지 가능하였다. 아세톤 하에서는 모든 조건에 있어서 응고속도가 매우 빠르며 이것은 섬유의 연신과정에 있어 사절의 원인으로 작용하였다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 응고속도를 저하시키고 방사하여 얻어진 미연신사에 유연성을 부여하여 연신이 가능하도록 아세톤/알코올(메탄올 및 에탄올)의 비율 1:1로하여 방사성을 시험한 결과 방사와 연신이 가능한 섬유를 얻을 수 있었다.

Table 1. Spinnabilities of silk fibroin/chitosan solutions in various coagulant solution(3 M ammonium sulfate solution, acetone, acetone/methanol)

Coagulant	Mixing ratio of Silk Fibroin/Chitosan(w/w)			
	18/0	17/1	16/2	16/3
3 M Ammonium sulfate	○	○	○	×
Acetone	×	×	×	×
Acetone/methanol	○	○	○	×

○: Spinnable, ×: Non-spinnable

References

1. R.J. Samuels, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **19**, 1018(1981)
2. K. Tanaka, M. Itoh, T. Kanamoto, and K. Orura, *Polym. Bull.*, **2**, 301(1980)
3. R.A.A. Muzzarelli, F. Tanfani, and M. Emanulelli, *Carbohydr. Res.*, **88**, 172(1981)
4. Y. Shigono, K. Kondo, and K. Takemoto, *Angew. Mackromol. Chem.*, **91**, 55(1980)
5. S. Hirano, O. Miura, and R. Yamaguchi, *Agric. Biol. Chem.*, **41**, 1755(1981)
6. C. Earland and D.J. Ravern, *Nature*, **74**, 461(1954)
7. D. Coleman and F.O. Howitt, *Proc. Royal Soc.*, **A190**, 145(1947)
8. R. Singer and R. Straessle, *Helv. Chem. Acta*, **30**, 155(1947)
9. D. Kapain, W. W. Adams, B. Farmer, and C. Viney, *Silk Poymers*, Maple Press, York, 1993

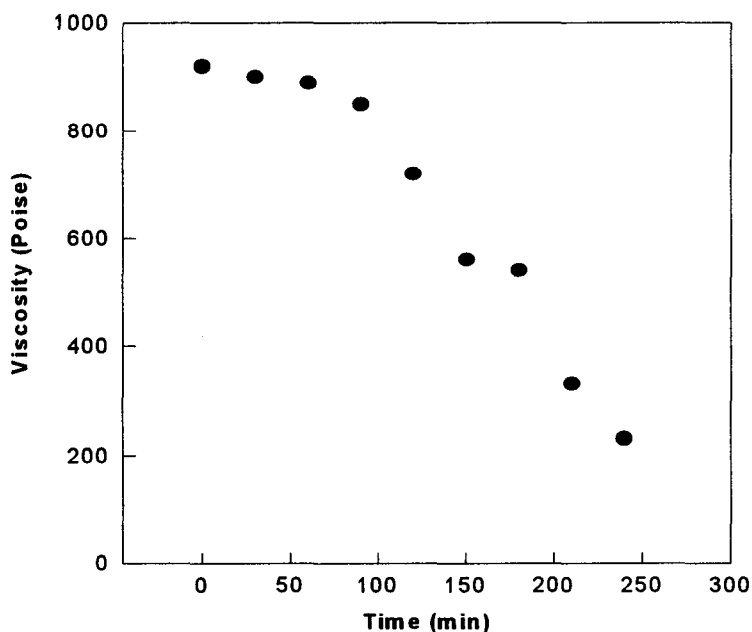


Fig. 1 Viscosities of Silk Fibroin solution along with time (15 % of concentration at phosphoric acid, spinndle number 6, rpm 1.0, 23 °C).