

Polyacrylonitrile(PAN)/N-2-hydroxypropyltrimethylammonium chitosan chloride(HTCC) 블렌드 섬유의 제조와 물성

남창우, 김영호*, 고석원

서울대학교 섬유고분자공학과, *승실대학교 섬유공학과

1. 서 론

키토산은 키토산을 탈아세틸화시켜 제조한 물질로서, 우수한 향미생물성, 생분해성, 비독성 및 강한 이온흡착능을 지니고 있어 이러한 우수한 성질을 섬유에 응용하기 위하여 저분자화하여 가교제로서 섬유에 부착시키는 방법[1], 섬유고분자와의 블렌딩[2,3] 등 여러 방법이 연구되어 왔으나 제조비용과 공정상의 단점 등으로 사용에 제한이 따르고 있다. 또한 키토산은 고온에서 열분해되고 묽은 산 수용액 이외에는 범용 용매를 찾기 힘들어 섬유고분자와의 용융 및 용액 블렌딩에 의한 응용이 제한되고 있다. 키토산 이외에 섬유에 향미생물성을 부여할 수 있는 물질로서 4급 암모늄염 화합물이 있으며[4], 용매가 제한되어 사용에 제약이 따르는 키토산에 에폭시기를 갖는 4급 암모늄염인 glycidyltrimethylammonium chloride(GTMAC)를 반응시켜 키토산에 수용성을 부여하면서도 더욱 우수한 향미생물성을 갖는 키토산 유도체인 N-2-hydroxypropyltrimethylammonium chitosan chloride(HTCC)를 합성할 수 있다[5]. 또한 4급 암모늄염은 합성섬유의 대전방지 가공제로도 널리 사용되고 있어[6] HTCC로서 섬유제품의 향미생물과 대전방지효과를 동시에 발현시킬 수 있다.

Polyacrylonitrile(PAN) 섬유는 1952년 공업 생산된 이후 우수한 강력과 마찰내구성을 지니고 있으면서 미생물이나 곤충에 의해 상해를 받지 않는 등의 우수한 성질을 지니고 있으며, 주쇄를 따라 분포된 강한 극성의 니트릴기에 의하여 주쇄의 강직성을 지니게 되나 이러한 주쇄의 강직성과 강한 소수성은 수분이나 염료의 흡수를 방해하고 결국 정전기적 성질이 나빠지는 단점을 가지고 있다. 이러한 PAN섬유의 단점을 개선하기 위하여 다른 고분자와 블렌드시키는 방법[7] 및 PAN을 알칼리 가수분해시키는 방법[8] 등이 진행되어 왔으나, 아직까지 공업화에는 이르지 못하고 있다. 소수성인 PAN섬유에 4급 암모늄염을 갖는 키토산 유도체인 HTCC를 도입시키면 우수한 향미생물성을 가지면서도 정전기적 성질을 개선시킬 수 있을 것으로 기대된다.

본 연구에서는 수용성인 4급 암모늄염을 갖는 키토산 유도체인 N-2-hydroxypropyl trimethylammonium chitosan chloride(HTCC)를 합성하고 이를 소수성이 강한 PAN섬유와 NaSCN 수용액을 공용매로 하여 블렌딩 시킨 후, 습식방사법으로 PAN/HTCC 블렌드 섬유를 제조하고, 습식방사 조건과 키토산 유도체의 함량에 따른 PAN/HTCC 블렌드 섬유의 향미생물성과 물리적 성질의 변화를 검토하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

Polyacrylonitrile(PAN)은 국내 T사에서 제공받은 것을 사용하였으며, 키토산은 탈아세틸화도 83.9%의 금호화성(주) 시판용을 사용하였다. Glycidyltrimethylammonium chloride(GTMAC)는 순도 85%의 공업용을 사용하였으며, NaSCN은 Junsei Chemical Co.의 시약급을 사용하였다. 기타 시약은 1급시약을 정제없이 사용하였다.

2.2 실험 방법

2.2.1 키토산의 정제

탈아세틸화도가 83.9%인 시판용 키토산을 50% 가성소다 수용액으로 100℃에서 2시간 처리하여 탈아세틸화도 90.5%인 키토산을 제조하였다. 이를 5% 초산수용액에 2%농도로 용해시킨 다음 여과시켜 불순물을 제거하고, 4% 가성소다 수용액으로 중화하면서 침전시켰다. 이 침전물을 증류수로 수 회 세척하고 메탄올, 아세톤, 에테르로 세정한 후 진공건조하여 이후 실험에 사용하였다.

2.2.2 N-2-hydroxypropyltrimethylammonium chitosan chloride(HTCC)의 합성

탈아세틸화도가 90.5%인 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 수 회 세척한 뒤 진공건조하여 분말상의 HTCC를 얻었다.

2.2.3 PAN/HTCC 블렌드액의 조제

46% NaSCN 수용액에 PAN 분말과 HTCC를 투입하여 70℃에서 10시간동안 기계식 교반기로 교반시켜 PAN/HTCC 블렌드액을 제조하였다. 이때 PAN/HTCC 전체계에 대한 HTCC의 농도는 0.1, 0.3, 0.5, 1, 5, 10, 20%로 하였으며, 블렌드액 내에서의 전체 고분자의 농도는 12%로 하였다.

2.2.4 습식방사

방사는 도프조, 기어펌프를 가진 Zenith Co.의 Zenith Type QM Motor Driver Assembly, 방사노즐 및 2단 응고조로 구성된 방사장치를 이용하여 실시하였다. 실온의 PAN/HTCC 블렌드액을 도프조내에서 100mesh 금속망을 통과시켜 불순물을 제거하고 방사노즐에서 300mesh 금속망으로 여과하여 불순물을 완전히 제거하였다. 노즐은 직경 0.2mm, 12홀을 갖는 백금노즐을 사용하였으며 토출량은 기어펌프의 회전수로 조절하였다. 1차 응고조는 10% NaSCN 수용액, 2차 응고조는 수돗물을 사용하였다. 방사하고 권취한 섬유는 흐르는 물속에서 24시간 침지하여 용매를 섬유로부터 완전히 제거하였으며 이후 PAN/HTCC 블렌드섬유를 95℃의 열수에서 연신을 행하였다. 이때 연신비는 1~5배까지 변화시켰다.

2.3 측정 및 분석

2.3.1 치환도 및 HTCC함량 분석

합성된 HTCC의 치환도 측정 및 PAN/HTCC 블렌드 섬유내의 HTCC함량분석을 위하여 개량 연소플라스크법에 의하여 염소함량을 구하였다[9].

2.3.2 방사액의 절대점성도 측정

Brookfield synchro-lectric viscometer(Model LVT, Brookfield Engineering Labs. Inc.)를 사용하여 측정하였으며, shear rate는 0.3~12rpm으로 변화시켰다.

2.3.3 적외선 분광분석

MIDAC M series FTIR spectrometer(MIDAC Co.)를 사용하여 적외선 분광분석을 하였다.

2.3.4 섬유의 복굴절률 측정

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.

2.3.5 섬도 및 강신도 측정

섬도는 섬유를 표준상태에서 24시간 방치한 후 길이와 무게를 정확히 측정하여 구하였다. PAN/HTCC 블렌드섬유의 강신도는 섬유를 표준상태에서 24시간 이상 방치한 후 Instron을 사용, 파지거리 20mm, crosshead speed 20mm/min로 하여 섬유의 절단강도와 신장도를 구하였다.

2.3.6 항미생물 시험

섬유의 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 1.05의 HTCC를 제조하여 본 실험에 사용하였다.

$$\text{치환도} = (203.2 - 42.04x) / (35.45/y - 151.64) \quad x : \text{키토산의 탈아세틸화도}, y : \text{Cl 함량}$$

3.2 PAN/HTCC 블렌드 섬유의 제조

현재 공업적으로 사용되고 있는 PAN과 치환도 1.05의 HTCC를 46%의 NaSCN 수용액을 공용매로 하여 블렌딩을 실시하여 깨끗한 PAN/HTCC 블렌드액을 만들었다. 이때 블렌드액은 투명하였으며 약 6개월간 상온에서 방치하여도 상분리없이 그 상태를 유지하는 것으로 보아 용액상태에서의 상용성과 안정성은 매우 우수하였다. 본 실험에 사용된 12% PAN/HTCC 블렌드액의 용액 점성도를 측정하여 Fig. 1에 나타내었다. Shear rate에 따라서는 큰 변화를 보이지 않지만 HTCC의 함량이 증가함에 따라서는 점성도의 값이 크게 증가함을 알 수 있다. 일반적으로 습식방사에 사용되는 토출 점성도는 20~5,000 poise의 것이 적합하므로[10] HTCC의 블렌딩에 의한 PAN섬유의 방사에는 문제가 없을 것으로 판단된다.

Fig. 2는 방사된 PAN/HTCC 블렌드 섬유의 FT-IR 결과를 보인 것이다. HTCC의 함량이 증가함에 따라 몇몇 피크의 변화를 관찰할 수 있으나 대표적으로 3350cm⁻¹에서의 HTCC에 의한 -OH 피크가 증가하는 것으로 보아 블렌딩이 정량적으로 되었음을 알 수 있다.

3.3 PAN/HTCC 블렌드 섬유의 물성

Fig. 3과 4는 HTCC 함량과 연신비의 변화에 따른 PAN/HTCC 블렌드 섬유의 복굴절률값의 변화를 나타내었다. HTCC 함량 증가에 따라 복굴절률값이 약간 증가하나, 연신비의 증가에 따라서는 복굴절률값이 크게 증가함을 알 수 있다. Fig. 5는 HTCC 함량 변화에 따른 PAN/HTCC 블렌드 섬유의 절단강도의 변화를 나타내었다. HTCC 함량이 증가하여도 PAN/HTCC 블렌드 섬유의 절단강도의 변화는 거의 없는 것으로 보아 PAN과 HTCC가 상용성이 있을 것으로 기대되며 실제 공업적으로 적용하더라도 섬유의 물리적 성질에는 문제가 없

을 것으로 보인다. 또한 복굴절률의 결과와 마찬가지로 연신비가 증가함에 따라 PAN/HTCC 블렌드 섬유의 절단강도는 직선적으로 증가하였으며, 최고 2.09 g/d의 강도를 얻었다.

3.4 PAN/HTCC 블렌드 섬유의 항미생물성

Fig. 6은 HTCC의 함량에 따른 PAN/HTCC 블렌드 섬유의 항미생물성을 평가한 결과이다. 본 연구에 사용한 황색 포도상구균(*Staphylococcus aureus*)은 인체내에서 여러 가지 질병을 유발할 뿐만 아니라 섬유제품을 취화시키기도 한다. 본 연구에 사용된 HTCC의 경우 항미생물성을 갖는 키토산과 4급 암모늄염이 결합되어 있어 보다 강한 항미생물성이 가질 것으로 기대되며, 키토산을 셀룰로오스와 블렌딩할 경우 키토산의 함량이 2.0% 이상에서 100%에 가까운 균감소율을 보이는데 반하여[11] 본 실험에서는 HTCC의 함량이 0.5% 이상에서 100% 가까운 균감소율을 보여 PAN/HTCC 블렌드 섬유의 항미생물성은 매우 우수함을 알 수 있다.

4. 결 론

키토산에 에폭시기를 갖는 4급 암모늄염인 glycidyltrimethylammonium chloride(GTMAC)를 반응시켜 N-2-hydroxypropyltrimethylammonium chitosan chloride(HTCC)를 합성하고, 이것을 46% NaSCN 수용액을 공용매로 하여 PAN과의 블렌드액을 제조한 후 습식방사의 방법으로 PAN/HTCC 블렌드 섬유를 제조하였다. HTCC의 함량, 방사조건 등을 변화시켜 가며 실험을 행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

HTCC의 함량이 증가함에 따라 PAN/HTCC 블렌드 섬유의 복굴절률값은 다소 증가하나 절단강도의 변화는 거의 없었으며, 방사공정에서 연신비가 증가함에 따라 PAN/HTCC 블렌드 섬유의 복굴절률값과 절단강도가 직선적으로 증가하였다.

HTCC 함량 0.5% 이상에서 100% 가까운 균감소율을 나타내어 PAN/HTCC 블렌드 섬유의 항미생물성은 매우 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. S. I. Tratz, J. J. Pitts, and O. Corporation, in "Encyclopedia of Chemical Technology", Vol. 13, John Wiley & Sons, New York, 1980.
5. 윤정희, 김영호, 석사학위논문, 숭실대학교 (1996)
6. Kao Corporation, "Surfactants, A Comprehensive Guide", p168-180, 1983.
7. Y. Nishio, S. K. Roy, and R. St. J. manley, *polymer*, **28**, 1385 (1987).
8. P. Bajaj, and M. S. Kumari, *Text. Res. J.*, **59**, 191 (1989).
9. G. J. Shugar and J. T. Ballinger, "Chemical Technicians' Ready Reference Handbook", p299, McGraw-Hill, Inc., 1990.
10. A. Ziabicki, "Fundamentals of Fiber Formation", Part IV, p250-252, John Wiley & Sons, 1976.
11. H. H. Lim, C. W. Nam, S. W. Ko, *J. Korean Fiber Soc.*, **34**, 444 (1997).

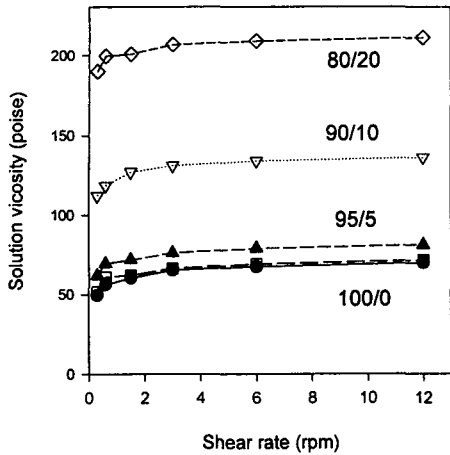


Fig. 1. Effect of HTCC content on the viscosity of PAN/HTCC blend solutions.

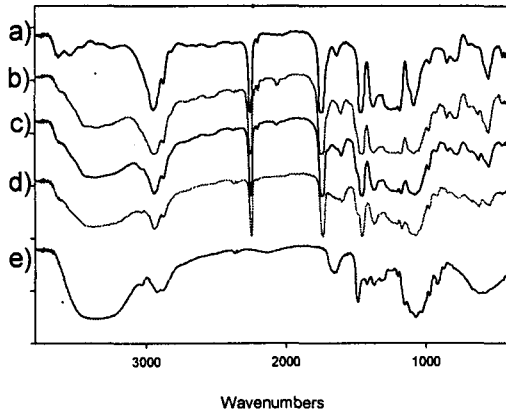


Fig. 2. FT-IR spectra of PAN/HTCC blend fibers. a) 100/0 b) 95/5 c) 90/10 d) 80/20 e) 0/100

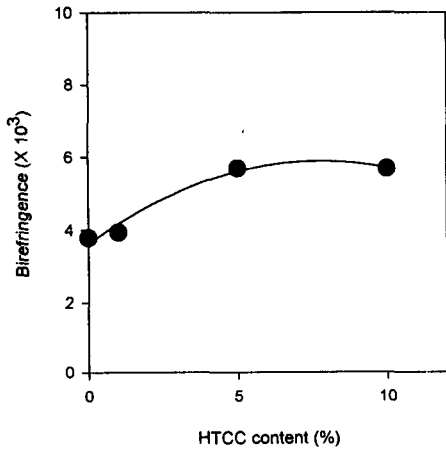


Fig. 3. Relationship between HTCC content and birefringence of PAN/HTCC blend fiber.

Treatment condition: Take-up speed : 2.4m/min, Draw ratio : 2

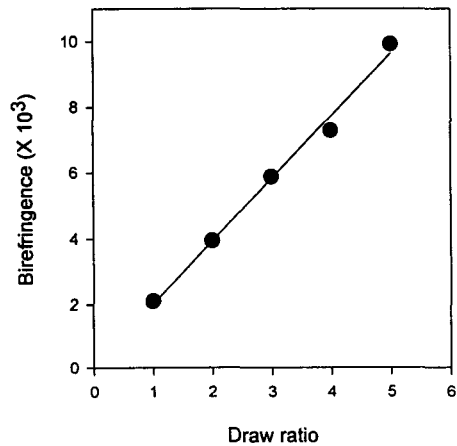


Fig. 4. Relationship between draw ratio and birefringence of PAN/HTCC blend fiber.

Treatment condition: HTCC content : 1%
Take-up speed : 2.4m/min.

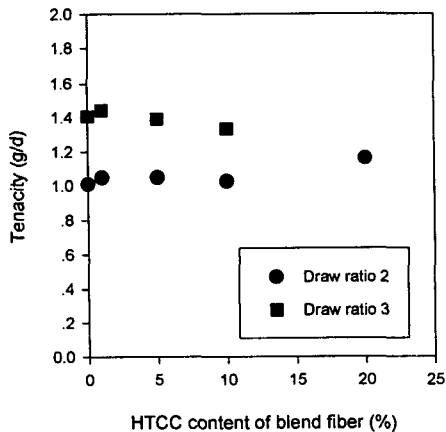


Fig. 5. Effect of HTCC content on tenacity of PAN/HTCC blend fiber.

Treatment condition: Take-up speed : 2.4m/min.

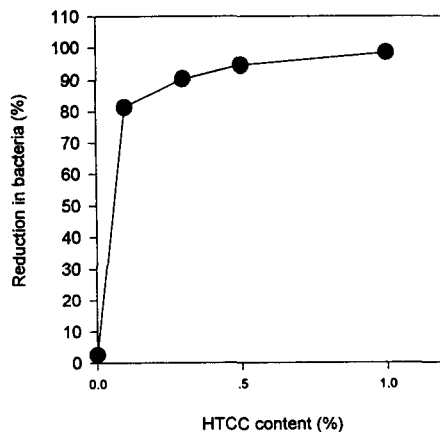


Fig. 6. Effect of HTCC content on the anti-microbial activity of PAN/HTCC blend fiber.