

## Electro-Spinning에 의한 셀룰로오스 Web의 제조 및 산화셀룰로오스 분해 거동

강영식, 류영준, 김학용, 이덕래, 박수진\*

전북대학교 공과대학 섬유공학과, \*한국화학연구원 화학소재연구부

## Preparation of Cellulose Web by Electro-Spinning and *In-vitro* Behaviors of Oxidized Cellulose

Young-Sic Kang, Young-Jun Ryu, Hak-yong Kim, Douk-rae Lee,  
Soo-Jin Park\*

Department of Textile Engineering, Chonbuk University, Chonju, Korea,  
\*Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology

### 1. 서론

셀룰로오스는 가장 풍부한 천연 고분자중 하나로 이미 여러 분야에서 사용되어지고 있다. 그러나 최근에 NO<sub>2</sub>에 의해 부분적으로 산화된 셀룰로오스가 인체에 아무런 독성 없이 흡수되는 것이 알려지게 되면서 의료용으로도 그 이용이 각광받고 있다. 이미 상용화 되어있는 산화셀룰로오스 제품으로는 Johnson & Johnson사의 Interceed<sup>®</sup>와 Surgicel<sup>®</sup>등이 사용되고 있으며 이들은 이미 FDA에서 의료용으로 승인을 받은 상품들이다. 그러나 셀룰로오스 섬유를 제조하는 것은 매우 복잡한 공정을 거쳐 제조되고 용액방사로 물성 제어가 어렵고 설비비가 고가이어서 제조가 현실적으로 어렵다. 제조된 섬유를 편물기를 통하여 편물을 제조하여야만 하므로 더욱이나 제조 공정이 복잡하다. Electro-spinning은 제조 공정이 간단하고 비용이 저렴하며 또한 가는 섬유를 만들 수 있는 장점이 있기 때문에 본 연구에서는 이와 같은 단점을 보완하여 간단하게 dope로부터 고전압(high voltage)을 방사구에 걸어줌으로써 이때 형성되는 전기장에 의해 섬유직경이 100~200 nm인 촉감이 뛰어난 부직포를 제조하고 산화 반응시간에 따른 카르복실기 함량의 변화와 그에 따른 산화셀룰로오스의 분해거동을 관찰하는데 그 목적이 있다.

### 2. 실험

#### 2.1 셀룰로오스 용해

먼저 pulp 를 손톱크기로 얇게 부순 후 methanol 에 1시간정도 침지를 시킨 후 침지가 끝난 pulp 를 고속 mixer기로 90~120초 정도 분쇄한 후 남아있는 methanol 을

제거하기 위해 진공 pump를 이용 여과를 시킨 후 상온에서 12시간 건조를 시키고 다시 고속 mixer기로 30~60초 정도 분쇄를 한 pulp를 NMMO (4-Methylmorpholine N-oxide)에 넣고 진공 상태에서 온도를 80~85℃로 하여 혼합 반응을 시켰다..

## 2.2 셀룰로오스 부직포 제조

유리관에 셀룰로오스 용액을 넣은 후, 방사구와 드럼에 전도체를 이용하여 고전압을 걸어주어 전기장을 형성시켜 그 힘에 의해 방사를 하고 적층을 하여 30℃의 물속에서 NMMO를 완전히 제거한 후 건조시킨다.

## 2.3 셀룰로오스 치환

액체 NO<sub>2</sub>가 들어있는 FC-84(Perchloro carbon)용액에 perforated canister에 감겨진 부직포를 침지시킨 후 25℃에서 2.5시간 별로 반응을 시킨다. 치환이 끝난 후 남아있는 NO<sub>2</sub>를 제거하기 위해 IPA: Water = 50:50(v/v)의 용액에 stirring을 하며 10분간 5회 반복하여 수세한다. 마지막으로 100% IPA용액에 10분 정도 수세하고 상온에서 건조한다. 이때 반응이 끝난 액체 NO<sub>2</sub>가 20% 들어있는 FC-84용액은 NaOH 용액으로 중화한다.

## 2.4 In-Vitro 실험

산화가 된 셀룰로오스 부직포를 pH 7.0인 완충용액속에 넣은 후 Shaking water bath(SWB-10, Jeio Tech사)에 투입한다. 이때 bath의 온도는 37℃로 고정한다. 각각의 부직포를 날짜별로 꺼내어 각각의 물성 및 열적 변화를 측정하였다.

## 2.5 분석

**Oxidation 분석** : BIO RED사의 FTS 165를 이용하여 FT-IR을 측정하여 산화여부를 확인하였다.

**COOH함량 측정** : 산화 셀룰로오스의 카르복실기의 함량은 USP(United Stated Pharmacopopeia)에 기술되어있는 알칼리 적정법을 이용하여 측정하였다.

$COOH \text{ content} = [N \times V \times Mw \text{ COOH} / \text{Weight of sample(mg)}] \times 100\%$

$N$  : NaOH 노르말 농도,  $V$  : NaOH 부피

**SEM** : HITACHI X-650을 이용하여 여러 방사조건에 따른 섬유 morphology 관찰 및 In-vitro에서 시간 경과에 따른 부직포의 거시적인 표면분해정도를 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 electro-spinning에 의해 만들어진 부직포의 사진으로 실험결과 100~200nm의 직경을 가진 셀룰로오스 부직포를 제조하였다. 이렇게 만들어진 셀룰로오스 부직포를 NO<sub>2</sub>와 반응을 시켜 셀룰로오스의 CH<sub>2</sub>OH를 COOH로 치환한다. 셀룰로오스

Electro-Spinning에 의한 셀룰로오스 Web의 제조 및 산화셀룰로오스 분해 거동

의 치환여부는 Fig. 2에서 보는 바와 같이 1730~1750 $\text{cm}^{-1}$ 에서 보이는 peak로 셀룰로오스가 치환되었음을 확인할 수 있다. 산화셀룰로오스의 분해는 Fig. 3을 통하여 확인할 수 있다.

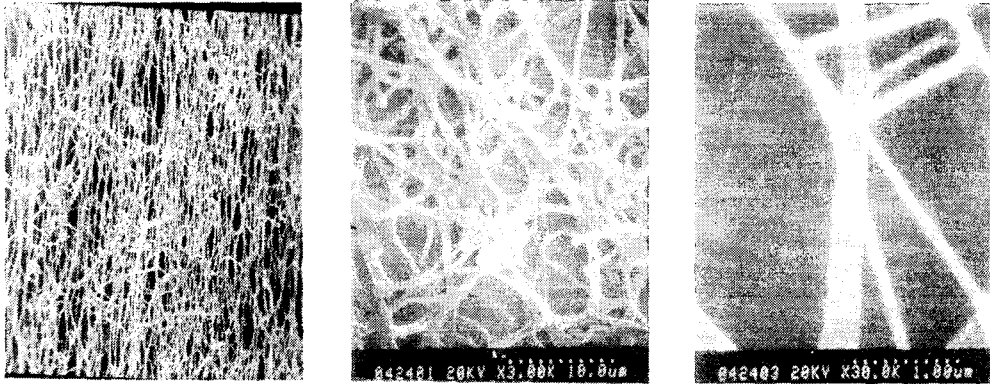


Fig. 1. SEM of cellulose nonwoven.

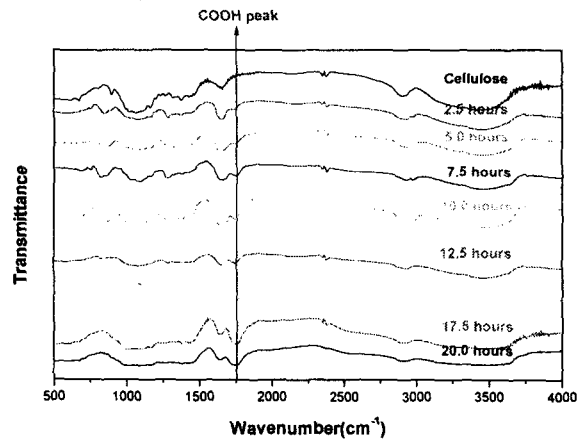


Fig. 2. IR spectra of oxidized cellulose nonwoven in different reaction time.

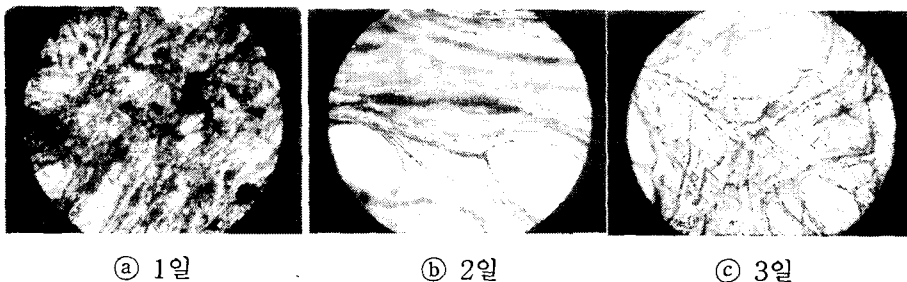


Fig. 3. Photos of oxidized cellulose nonwoven as a function of immersion time.

#### 4 참고 문헌

1. A. J. Domb, J. Kost, D. M. Wiseman, "Handbook of Biodegradable Polymer" University of London, UK, 1998
2. Seongho Cho, Masami Kamata, Akira Hayami, Mitsuhiro Shibayama, and Shunji Nomura, *Jr. Sen-I Gakkaishi*, **51(9)**, 422(1995).
3. Franklin Boardman, U.S. Patent, 5,180,398 (1993).
4. J. Doshi, D. H. Reneker, *Jr. Electrostatics*, **35**, 151(1995).