

〈研究論文(學術)〉

## 항균방취 셀룰로오스섬유 제조에 관한 연구

홍영근

수원대학교 고분자공학과  
(1998년 1월 21일 접수)

### Development of Antimicrobial and Deodorizing Cellulose Fiber

Young Keun Hong

*Dept. of Polymer Eng. Univ. of Suwon, Suwon 440-600, Korea*  
(Received August 7, 1997)

**Abstract**—Both cellulose and chitin together were dissolved in DMAc/LiCl and these solutions were extruded into coagulant of DMAc/H<sub>2</sub>O. Fibers thus obtained were treated in NaOH aqueous solution. Results showed that the fiber surface contains cellulose and chitosan. This means that these fibers treated are composed of three components, ie, cellulose, chitin, and chitosan. These fiber showed secure antibacterial and mechanical properties.

#### 1. 서 론

항균가공이란 섬유를 매개로 하여 인체에 침입하는 미생물로부터 섬유제품사용자를 보호하고 섬유제품의 변색, 취화, 오염 등을 방지하기 위하여 섬유상에서 세균, 곰팡이 등의 미생물의 서식이나 번식을 억제시키는 가공을 말한다<sup>1)</sup>.

항균가공의 미생물에 대한 살균메카니즘은 항균제의 작용메카니즘에 따라 확산형, 고정형 및 재생형으로 구별된다. 확산형이란 처리된 섬유로부터 미생물의 성장을 억제하거나 사멸할 수 있을 정도로 항균제를 지속적으로 방출되도록 함으로써 항균성을 갖는 것이고, 고정형은 항균성을 갖는 양이온기가 섬유표면에 고정되어 있어 미생물이 섬유와 접촉할 경우 미생물의 세포막을 물리적으로 파괴하여 살균 또는 제균하는 것이다. 재생형 메카니즘은 섬유를 화학적으로 처리하여 세탁시에 표백제의 첨가나,

착용시의 자외선으로의 노출에 의하여 항균성을 갖는 작용기 또는 기능기를 계속하여 재생시키는 원리인데 실제 항균가공에 이용된 예는 아직 없다<sup>2)</sup>.

지금까지 대부분의 항균가공은 섬유 또는 직물은, 구리, 아연 또는 산화은, 산화구리, 산화아연등의 무기화합물 또는 4급 암모늄염 같은 유기화합물로 도포하거나, 저분자 또는 고분자를 4급 암모늄염과 공중합하거나 아니면 방사원액에 헥사클로로펜 또는 제오라이트를 첨가하여 방사하거나, 또는 섬유의 표면을 피리듬염, 4급 암모늄염 등과 반응시켜 이루어진다. 금속이온이나 4급염의 제균 또는 살균작용은 섬유표면에 형성된 항균작용기에 미생물이 직접 접촉함으로써 이루어진다. 미생물의 세포벽은 음이온으로 대전되어 있어 금속이온이나 4급염의 양이온에 전기적으로 끌려가 미생물의 세포기능인 전자전달계가 저하되어 호흡이 정지되거나, 세포벽이 파괴되어 세포액이 유출됨으로써 사멸하게 된다<sup>3)</sup>.

그러나 이들 항균성 화합물은 섬유와의 접착 및 세탁내구성 문제, 약품들이 균에만 작용하고 인체에는 적어도 무해해야 하는 원칙을 깨고 인체에 작용하여 아토피성 피부염 같은 알레르기성 피부질환을 유발하는 문제 등을 안고 있다.

이러한 항균성 화합물의 문제점을 개선하기 위하여 금속이나 합성화합물 대신 자연화합물인 키틴 또는 키토산을 이용하려는 시도가 나타나고 있다. 최근 국내의 I 방식은 키토산을 순면 또는 혼방사 및 편물류에 흡착시킨 항균방취 섬유를, 일본의 H 방식은 레이온 방사사 방사용액에 키토산을 첨가시켜 항균 섬유를 개발하였다고 발표하였다. 그러나 이들 역시 도포물질의 접착 및 세탁내구성 문제, 비스코스 공정상의 공해배출 문제 등을 간과하고 있다.

키틴은 글루코스 반복단위로 이루어진, 셀룰로오스계의 다당류로서 새우, 게 등의 갑각류의 외골격 등 자연에 널리 존재한다. 키틴은 상기 반복단위의 2번 탄소에 아세트아미드기를 갖고 있다. 키토산은 이 아세트아미드기가 탈아세틸화된, 즉 상기 반복단위의 2번 탄소에 아미노기를 갖고 있는 화합물이다. 키틴과 키토산은 용해성질이 서로 다르다. 키틴은 디메틸아세트아미드와 염화리튬, N-메틸피롤리돈과 염화리튬의 혼합물 등에 용해되는 반면 키토산은 약산, 즉 개미산이나 초산수용액 등에 용해된다. 키틴과 키토산은 분해성, 항균성 및 금속포집성 등을 갖고 있다고 알려져 있다<sup>9)</sup>.

이 연구는 키틴과 셀룰로오스를 이용하여 종래의 항균섬유들이 갖는 문제점을 개선하고 사용 중에 지속적인 항균방취 능력을 갖는 섬유를 제조하는데 그 목적을 두고 있다.

## 2. 실험

이 연구에 사용된  $\alpha$ -셀룰로오스(Sigma, DP=547)와 키틴(Sigma)은 20°C에서 진공건조시키고 LiCl(99%, Aldrich)은 100°C에서 진공건조시킨 후 사용하였으며 DMAc(99%, Aldrich)는 더 이상의 정제과정 없이 그대로 사용하였다.

셀룰로오스와 키틴을 여러 가지 무게비로 조성하여 DMAc/LiCl 혼합용매에 실온에서 용액화하고

여과하여 방사가능한 점도(약 360 poise)를 가진 균일한 방사용액을 준비하였다.

방사용액을 원통형 방사통에 넣고 질소가스(압력 약 100 psi)로 송액하여 DMAc/H<sub>2</sub>O(3 : 7 무게비) 응고액 속으로 토출시켰다. 방사통 노즐의 직경 및 권취속도는 각각 0.06 mm 및 80 m/min 이었다. 권취된 섬유는 이틀간 증류수에 침지하여 용매를 완전히 제거한 후 건조시켰다.

얻어진 셀룰로오스-키틴 섬유의 기계적 성질은 인장시험기(Instron, Model 4201)를 사용하여 실온에서 시편길이 25 mm, 인장속도 10 mm/min 으로 측정하였다.

키틴은 강한 수산화나트륨 수용액에서 처리하면 키토산으로 변한다는 것은 널리 알려진 사실이다. 따라서 얻어진 셀룰로오스-키틴 섬유를 강한 수산화나트륨 수용액에 침지하여 섬유표피의 키틴이 카토산이 되도록 피하였다. 여기서 얻어진 섬유의 물성도 위와 같은 방법으로 측정하였다.

항균성 실험은 정성적인 halo test 방법으로 하였으며 대상균은 공시균으로서 썩는 냄새, 땀 냄새 등 체취의 원인이 되는 균으로 병원성 세균이며 그람 양성 세균인 황색포도상구균(*Staphylococcus aureus*)과 그람 음성 세균인 폐렴균(*Klebsiella pneumoniae*)을 사용하였다<sup>9)</sup>.

## 3. 결과 및 고찰

전보<sup>6)</sup>에서, 셀룰로오스는 DMAc에 대한 LiCl 함량이 4% 이하인 경우에는 용해가 일어나지 않았고, 5% 이상 10%까지는 LiCl 함량이 많아질수록 셀룰로오스의 용해양이 많아지고 그 이상에서는 LiCl이 석출되었다. 키틴 역시 LiCl 함량이 4% 이하인 경우에는 용해가 일어나지 않았고 LiCl 5%에서 10%의 영역에서 키틴은 용해가 잘 되지 않았다. 셀룰로오스와 키틴을 고체상태에서 혼합하여 DMAc/LiCl 용매에 용해시켜 본 결과 DMAc에 대한 LiCl의 함량이 5~10%일 때 고분자 총함량(셀룰로오스+키틴)은 LiCl 7%에서 최고 4%까지 용해되었다. 이때 키틴 함량은 1.5%를 넘지 않았다. 혼합용액이 투명한 단일상을 나타내는 것으로 보아 셀룰로오스와 키틴은 이 용매 안에서 일단 서로 상용성이 있

다고 추정되었다.

셀룰로오스와 키틴간의 상용성을 더욱 알아보기 위하여 DMAc/LiCl에서 셀룰로오스와 키틴이 함께 용해된 용액을 casting 하여 얻어진 필름으로부터 IR곡선을 얻은 결과 셀룰로오스의 히드록시기의 파동수(3400cm<sup>-1</sup>)와 키틴의 히드록시기(3435cm<sup>-1</sup>)의 위치가 두 고분자가 혼합됨에 의해 높은 쪽(3460cm<sup>-1</sup>)으로 이동하고 또한 키틴의 아민기(3280cm<sup>-1</sup>)가 셀룰로오스와 합쳐짐에 따라 3330cm<sup>-1</sup>으로 그리고 키틴의 카보닐기(1645cm<sup>-1</sup>)가 셀룰로오스에 의해 1640cm<sup>-1</sup>으로 이동한 것과 함께 셀룰로오스의 히드록시기와 키틴 아미드기의 카보닐기간에 상호작용(즉, 수소결합)이 이루어져 균일체를 이루었음을 나타내었다<sup>6)</sup>.

DMAc/LiCl용매체계에서 LiCl의 함량의 적정점을 조사하였다. 아래 표에 나타난 자료의 실험은 셀룰로오스/DMAc/LiCl 용액의 염화리튬 농도만이 다르고 다른 조건은 동일하게 수행되었다. 이 실험결과에 따르면, 셀룰로오스가 4중량% 용해되어 있는 DMAc/LiCl 용액으로부터 제조된 인견은 염화리튬 함량이 7중량%일 때 가장 높은 인장강도를 나타내었다. 염화리튬 함량이 그 이상이 되면, 즉 8%일 때에는 제조된 인견의 인장강도가 거의 반감되었다.

Table 1. Effect of lithium content in 4wt% cellulose/DMAc/LiCl solution on the produced rayon property

LiCl Content(wt%) in DMAc/LiCl	Tensile Strength(g/d)
5	2.28
6	2.32
7	2.75
8	1.40

위의 결과로부터 DMAc/LiCl에서의 염화리튬 함량을 7%로 고정하고, 즉 DMAc/LiCl=93/7(무게비)로 혼합용매를 조성하고 이 용매에 대한 셀룰로오스/키틴(총 4wt%)의 함량을 83/17~6/94(무게비) 취한 용액을 제조한 지 이틀 후에 실온에서 습식방사하였다. 건조된 그리고 단사 데니어가 약 10d인 셀룰로오스-키틴 2성분 섬유는 물성조사 결과는 Table 2와 같다.

Table 2. Physical properties of cellulose-chitin fiber spun from solution in DMAc/LiCl

Fiber (cellulose/ chitin)	Tensile Strength (g/d)	Extensibility (%)	Initial Modulus (g/d)
83/17	4.05	4.80	198.59
67/33	2.96	4.12	178.05
50/50	4.66	2.88	320.80
25/75	3.42	4.24	207.04
12/88	4.67	8.12	279.26
6/94	3.40	2.04	257.25

위와 같이 얻어진 각 조성의 셀룰로오스-키틴 섬유를 50% 수산화나트륨 수용액에 115°C에서 6시간 동안 처리한 후 끓는 물에 침지하여 중화시켰다. 건조시켜 얻어진 섬유로부터 IR곡선을 얻은 결과가 아래 Fig. 1에 나타나 있다.

1660cm<sup>-1</sup> 근처의 흡수대가 줄어들어 것으로 보아 키틴이 키토산으로 변화하였음을 알 수 있고 이때의 탈아세틸화도는 Sannan<sup>7)</sup>의 IR분석법에 따라 86%를 나타내었다.

결과적으로 같은 셀룰로오스와 키토산으로 이루어지고 속은 셀룰로오스와 키틴으로 이루어진, 단사 데니어가 약 8d인 셀룰로오스-키틴-키토산 3성분 섬유가 제조되었다. 이들의 물성조사 결과는 Table 3과 같다.

Table 3. Physical properties of cellulose-chitin-chitosan fiber obtained from cellulose-chitin fiber treated in NaOH solution

Fiber (cellulose/ chitin)	Tensile Strength (g/d)	Extensibility (%)	Initial Modulus (g/d)
83/17	4.96	6.45	319.55
67/33	3.05	7.32	230.66
50/50	4.88	4.92	361.24
25/75	4.49	4.28	328.98
12/88	5.02	8.40	302.05
6/94	3.99	2.52	272.76

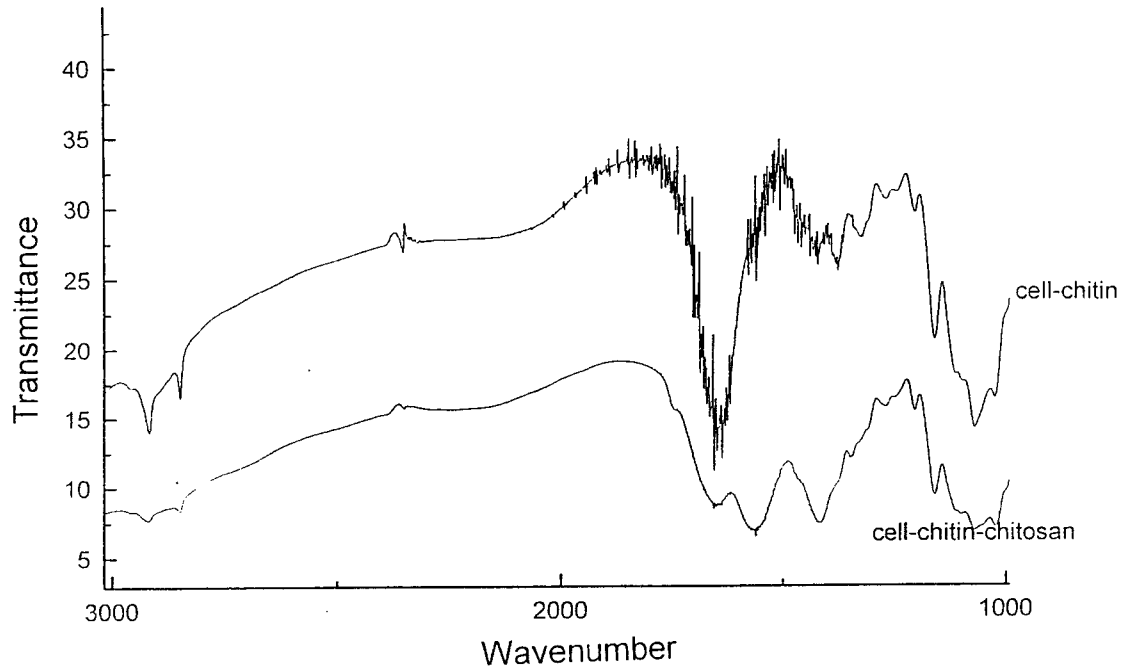


Fig. 1 IR spectra of cellulose-chitin and cellulose-chitin-chitosan

Table 2와 3을 비교해 보면, 셀룰로오스-키틴 섬유의 표피를 수산화나트륨 수용액으로 처리함으로써 표피의 키틴이 탈아세틸화되어 키토산으로 변함에 따라 얻어진 셀룰로오스-키틴-키토산 섬유는 더욱 가늘어지면서 인장강도, 신장률, 탄성률 모두가 증가하였다. 이는 아마도 키토산의 밀도(1.2 g/cm<sup>3</sup>)가 키틴의 밀도(1.3 g/cm<sup>3</sup>)보다 작고 또한 키틴보다는 키토산이 셀룰로오스와 더욱 강한 수소결합을 나타낼 가능성이 크기 때문일 것이다<sup>8)</sup>. Table 3에서의 조성중 섬유로서의 가장 좋은 물성을 나타내는 셀룰로오스/키틴 (12/88)의 물성을 다른 섬유들의 물성과 비교하여 Table 4에 나타내었다. 셀룰로오스-키틴-키토산 섬유의 우수한 물성을 Table 4는 잘 보여주고 있다.

위에서 얻어진 셀룰로오스-키틴-키토산 섬유의 항균성을 조사하였다. 섬유형태는 너무 면적이 작아, 같은 공정으로 50원짜리 동전모양을 만들어 균배양 배지가 담겨있는 페트리 접시에 떨어뜨려 18시간 후 관찰한 결과가 아래 Fig. 2에 나타나 있다. 나타난 halo를 보아 양쪽 세균 모두에 항균성을 가짐을 확인하였다<sup>5)</sup>.

Table 4. Comparison of physical properties of cellulose-chitin-chitosan fiber to other fibers<sup>9,10)</sup>

Fiber	Tensile Strength (g/d)	Extensibility (%)	Initial Modulus (g/d)
polyester	6	7	140
nylon 6	6	16	50
cotton	4	6	80
rayon	2	20	60
chitosan	2	5	50
cellulose-chitin-chitosan	5	8	300

#### 4. 결 론

셀룰로오스 섬유 겉표면의 키틴을 키토산으로 처리함에 따라 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 셀룰로오스-키틴-키토산 섬유는 항균성을 갖고 있다.
2. 셀룰로오스-키틴-키토산 섬유는 셀룰로오스 자체 또는 셀룰로오스-키틴 섬유보다 우수한 기계적 물성을 나타낸다.

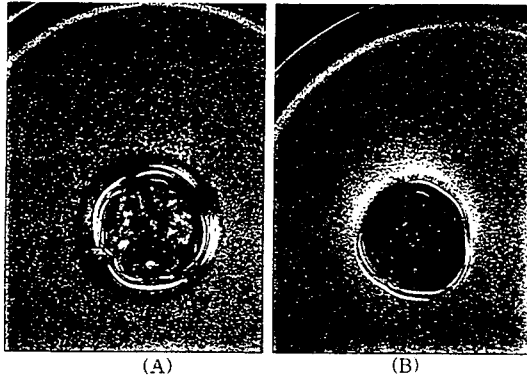


Fig. 2 The halo formed by *S. aureus* and *K. pneumoniae*.

참고문헌

1. T.L. Vigo and M.A. Benjaminson, *Text. Res. J.*, 51, 454(1981).
2. T.L. Vigo, "*Handbook of Science and Techno-*

- logy*", Vol. II, Part A(M. Lewin and S.B. Sello Eds.), Marcel Dekker, New York, (1984).
3. R.S. Mahond, "*Chemical Aftertreatment of Textiles*" (H. Mark, N.S. Wooding, and S.M. Atlas, Eds.) John Wiley & Sons, New York, (1971).
4. R.A.A. Muzarelli, F. Tanfani, and M. Emanuelli, *Carbohydr. Res.*, 88, 172(1981).
5. ATCC Test Method 90.
6. Y.K. Hong, *J. Kor. Fiber Soc.*, 30(11), 839(1993).
7. T. Sannan, *Polymer*, 19, 458(1978).
8. M. Yalpani, "*Polysaccharides*", Elsevier, NY, (1988).
9. S.B. Warner, "*Fiber Science*", Prentice Hall, NJ, (1995).
10. 木船絃爾, *Japan Patent*, 84212448(1984).