

셀룰로오스/키토산 및 세리신/키토산 복합화필름의 역학특성

¹윤흥수 · 이의소* · 김승일* · 윤호규** · 高橋清久***

경일대학교 섬유패션학부

*인하대학교 섬유공학과

**고려대학교 재료공학과

***일본나고야공업대학

Mechanical Properties of Cellulose/Chitosan and Sericin/ Chitosan Blend Films

¹Heung Soo Yoon, Eui So Lee*, Seung Il Kim*, Ho Gyu Yoon**,
and Kiyohisa Takahashi***

School of Textile & Fashion, Kyungil University, Gyeongsan, Korea

*Department of Textile Engineering, Inha University, Incheon, Korea

**Division of Material Science & Engineering, Korea University, Seoul, Korea

***Department of Materials Science & Engineering, Nagoya Institute of Technology, Japan

(Received November 12, 2004/Accepted February 2, 2005)

Abstract—The tensile properties, acetic acid solubility and degree of swelling in distilled water of cellulose/chitosan and sericin/chitosan film blended by mixing chitosan acetic acid solution with cellulose solution or sericin solution were investigated and the effect of crosslinking agent on solubility and degree of swelling were also considered. From the experimental results, the model of intermolecular bond is proposed.

Tensile modulus of 100% cellulose film is high but the tensile strength and elongation are low. The elongation of 100% chitosan film is high but tensile modulus and strength is low. But it is possible to make film having same or higher tensile strength and modulus compared to that of 100% cellulose film by mixing cellulose and chitosan or by mixing sericin and chitosan.

Chitosan is solved in 5vol% acetic acid solution but cellulose and sericin are not solved. Degree of swelling of chitosan in distilled water is higher than that of cellulose and sericin. Lower than 40wt% chitosan content, the solubility of cellulose/chitosan film in 5vol% acetic acid solution shows lower expected value but higher in case of sericin/chitosan film.

Keywords : mechanical property, cellulose, chitosan, sericin, intermolecular bond

1. 서 론

키토산 및 키토산은 지구상에 풍부하게 존재하는 천연고분자로서 항균성, 생체친화성 등 기능성소재로서 주목되고 있으며, 키토산, 키토산과 다른 재료와의 복합화에 의한 새로운 기능성소재의 개발

이 다각도로 이뤄지고 있다.¹⁻⁸⁾ 그리고 셀룰로오스도 지구상에 가장 풍부한 천연자원이며 분자구조가 키토산과 유사하기 때문에 두 물질의 복합에 의한 재활용이 기대된다. 두 물질을 복합화한 필름의 역학특성, 생분해성과 분리막으로의 응용 등에 관한 연구가 보고^{4,8)}되고 있지만 셀룰로오스, 키토산은 모두 흡수성이 높기 때문에 복합화 필름의 습윤강도의 저하도 피할 수 없다. 한편 누에에

¹Corresponding author. Tel. : +82-53-850-7202 ; Fax. : +82-53-850-7605 ; e-mail : yhs00@kiu.ac.kr

의해서 만들어지는 견섬유는 세리신과 피브로인으로 구성되어 있다. 일반적으로 견직물 제조과정에서 세리신은 제거되고 피브로인만 이용되고 있다. 종래의 연구에서도 키토산/피브로인,³⁾ 피브로인/셀룰로오스 복합화필름에 관한 연구⁹⁾ 등 피브로인에 관한 것이 있지만 세리신에 관한 연구는 그다지 많지 않다. 그 때문에 다량의 세리신이 폐기되고 그 처리에 문제가 되고 있다. 그러나 최근의 연구에서 세리신은 보습기능, 항산화작용, 자외선흡수기능 등 다양한 기능을 가진 것으로 보고되고 있고¹⁰⁾ 그 폐기 천연자원인 세리신의 재활용이 주목되고 있다.

본 연구에서는 셀룰로오스와 키토산, 세리신과 키토산을 복합화하여 인장특성, 초산수용액에 대한 용해도와 증류수에 대한 팽윤도를 검토하였다. 복합화한 필름의 용해도 및 팽윤도로부터 셀룰로오스 또는 세리신성분과 키토산성분과의 상호작용의 유무를 검토하였다. 그리고 복합화필름에 가교제를 첨가하여, 초산수용액에 대한 용해도 및 증류수에 대한 팽윤도도 검토하였다. 또한 셀룰로오스/키토산 복합화필름의 팽윤인장강신도에 영향을 미치는 가교제 첨가의 영향도 검토하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

미세섬유상 셀룰로오스(Celish KY-100G, Daicel 화학공업사)와 점도평균분자량 약 650000의 키토산(Aldrich사제)을 사용하였다. 셀룰로오스를 증류수와 혼합해서 셀룰로오스성분 0.8wt%의 셀룰로오스 수분산액을 조제하여 이용하였다. 키토산은 1wt%초산수용액을 조제하여 이용하였다. 세리신은 일본 기후현 생물산업기술연구소에서 제조한 것을 사용하였다. 세리신에 증류수를 넣고 90℃에서 교반해서 세리신성분 0.5wt%의 세리신수용액을 조제하여 사용하였다. 셀룰로오스/키토산 복합화 필름의 가교제로서 양 말단에 알데히드기를 가진 글리옥살 및 글루탈알데히드는 시판 특급시약을 그대로 사용하였다.(Fig. 1)

2.2 시료 제작

셀룰로오스 분산액(셀룰로오스 0.8wt%)과 키토산 초산수용액(키토산 1wt%)을 소정비율로 혼합해서 실온에서 4시간 교반하였다. 세리신/키토산 복합화 필름은 세리신수용액(세리신0.5wt%)과 키토산

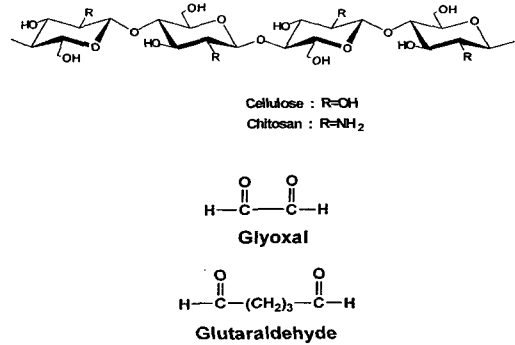


Fig. 1. Molecular structure of cellulose, chitosan and crosslinking agents.

초산수용액(키토산 1wt%)을 소정 비율로 혼합해서 90℃에서 1시간 교반하였다. 가교제를 첨가하는 경우는 촉매로서 1wt%염산을 부가하여 실온에서 10분 교반한 후 소정 양의 가교제를 첨가하고 1시간 혼합 교반하였다. 그 후 감압 탈포하여 혼합용액을 casting해서 70℃에서 건조하였다. 제작된 필름의 두께는 0.03~0.04mm이었다.

2.3 인장시험

시험편의 크기는 길이 40mm, 폭 5mm, 두께 0.03~0.04mm, 파지거리 20mm, 인장속도 5mm/min, 측정온도 25℃로 하였다. 습윤시의 인장특성은 시험편을 20℃의 증류수에 24시간 침지후 측정하였다.

2.4 용해도측정

복합화 필름을 진공오븐 중에서 24시간 건조시켜 건조중량을(W₀)측정하였다. 각 시험편을 실온에서 5vol% 초산수용액에 24시간 침지한 후, 증류수로 세정하고 100℃의 진공오븐에서 24시간 건조시켰다. 건조 후의 중량(W_s)을 측정하고 식(1)에 의해서 용해도(S₀)를 산출하였다.

$$S_0 = (W_0 - W_s) / W_0 \quad (1)$$

2.5 팽윤도측정

복합화 필름을 진공오븐 중에서 24시간 건조시켜 건조중량을(W₀) 측정하였다. 각 시험편을 20℃의 증류수에 소정시간 침지한 후의 중량(W)을 측정하고 식(2)에 의해서 팽윤도(S_w)를 산출하였다. 셀룰로오스/키토산계에서는 팽윤도가 대체적으로 일정하게 되는 24시간 침지하였고 세리신/키토산계에서는 팽윤이 매우 빠르기 때문에 1시간으로

짧게 하였다.

$$S_w = (W - W_0) / W_0 \quad (2)$$

2.6 FT-IR 측정

Nicolet 사제 FT-IR Impact 400을 사용하여 측정하였다.

3. 결과와 고찰

3.1 인장특성

건조 시의 인장특성을 비교한 셀룰로오스/키토산 복합화 필름의 인장 응력-변형곡선의 결과를 Fig. 2에 표시하였다. 셀룰로오스 함유량 0~50wt%에서는 키토산의 부드러운 성질이 나타나고 셀룰로오스 함유량이 60~100wt%인 경우는 셀룰로오스의 뻣뻣하고 취약한 성질이 나타난다. 세리신/키토산 복합화 필름의 인장 응력-변형곡선의 결과를 Fig. 3에 표시하였다. 세리신 함유량 0~30wt%에서는 키토산의 부드러운 성질이 나타나고 세리신 함유량이 40~60wt%인 경우는 세리신의 부쉬 지기 쉬운 성질이 나타나고 있다. 세리신/키토산 복합화 필름의 경우, 세리신 함유량이 70wt% 이상이 되면 균열이 생겨 필름의 제조가 불가능하였다.

인장탄성률, 강도, 신도를 Fig. 4~6에 표시하였다. 인장탄성률의 경우, 셀룰로오스/키토산(□)복합화 필름에 비해서 세리신/키토산(●)복합화 필름이 거의 비슷하거나 약간 높았지만 인장강도(Fig. 5), 신도(Fig. 6)는 모두 낮았다. 인장탄성률은 키토산 함유량이 증가함과 더불어 저하하며 신도는 키토산 함유량 증가와 더불어 증대하고 있다. 키토산의 인장특성은 탄성률, 강도 모두 낮으나, 신도는 큰 경향을 보였다. 셀룰로오스 및 세리신은 탄성률이 높고 강도, 신도는 모두 낮은 경향을 보였다. 복합화에 의한 인장특성의 효과는 인장강도(Fig. 5)에 잘 나타나고 있다. 즉 셀룰로오스/키토산 복합화 필름에서는 키토산 함유량 40~50wt%에서 약 100MPa, 세리신/키토산 복합화 필름에서는 키토산 함유량 60wt%에서 약 80MPa로서 강도가 극대를 표시하고 있다.

3.2 용해도

복합화 필름의 용해도와 키토산 함유량의 관계를 Fig. 7에 표시하였다. 시험편 중의 키토산 성분은 5vol% 초산수용액에 완전히 용해하고 셀룰로오스 또는 세리신 성분은 완전히 용해하지 않

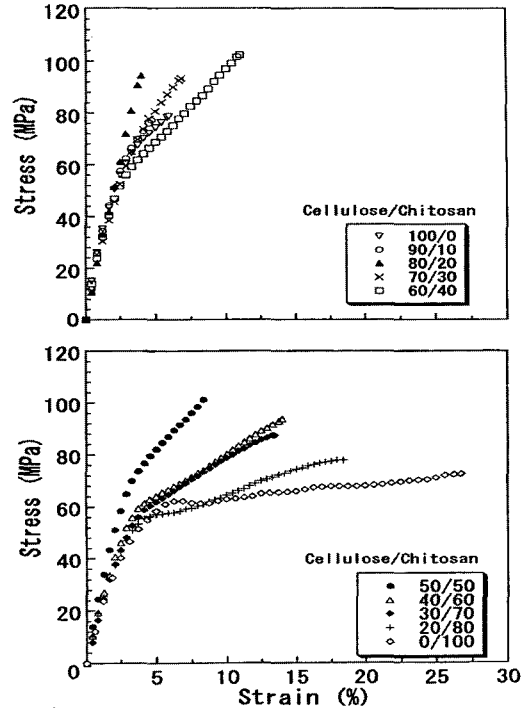


Fig. 2. Stress-strain curves of cellulose/chitosan film.

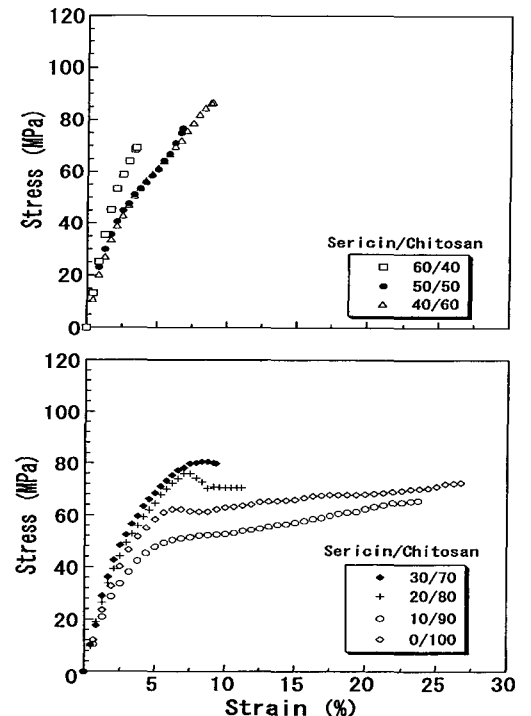


Fig. 3. Stress-strain curves of sericin/chitosan film.

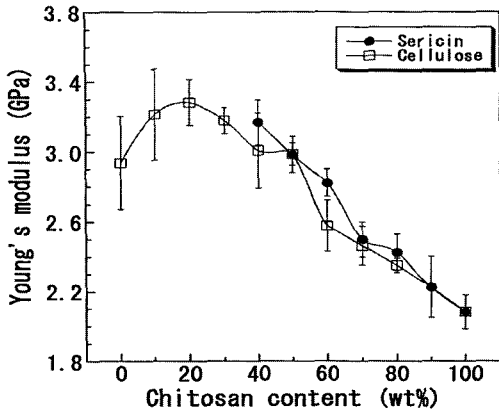


Fig. 4. Effect of chitosan content on the modulus of elasticity of blend films.

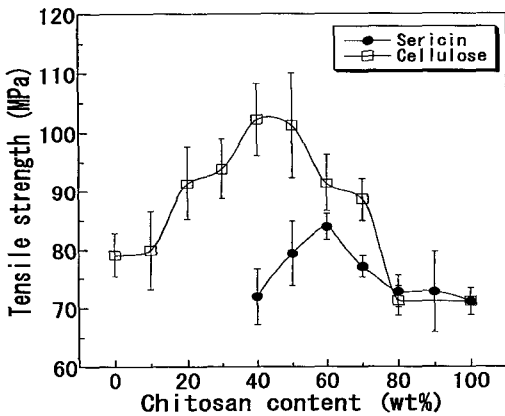


Fig. 5. Effect of chitosan content on the tensile strength of blend films.

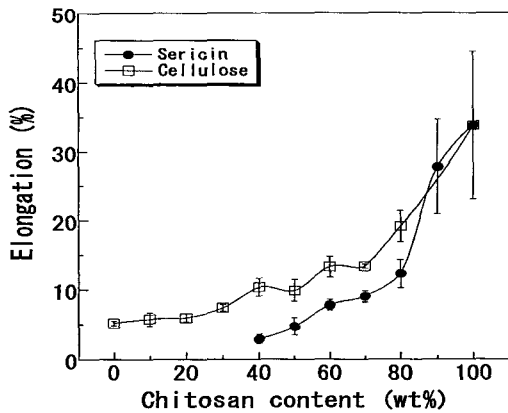


Fig. 6. Effect of chitosan content on the elongation of blend films.

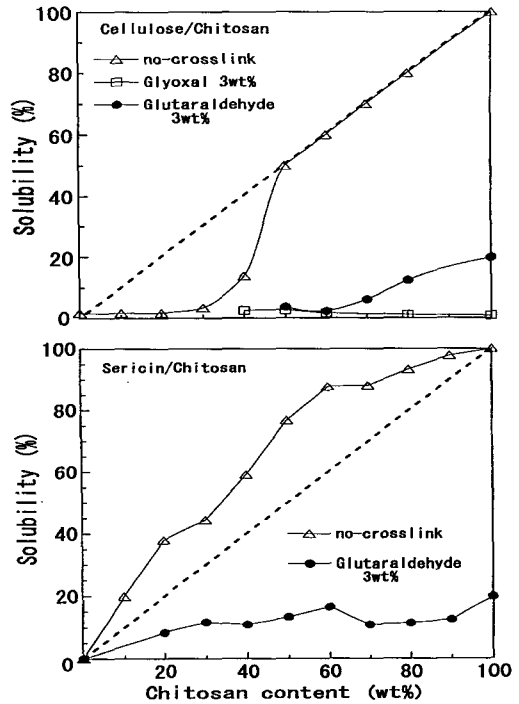


Fig. 7. Effect of chitosan content on the solubility of blend films.

는다. 따라서 복합화 필름 중에서 성분간에 무엇인가 상호작용이 없다면 용해도는 키토산의 함유량에 비례할 것이다. Fig. 7에서 점선은 복합화 필름 중의 키토산 성분만 완전하게 용출하는 경우의 예상치이다. 셀룰로오스/키토산 복합화 필름의 가교제 미첨가(Δ)의 경우, 키토산 함유량 0~40wt%에서 키토산 성분의 용출이 억제되고 있다. 이 결과는 초산수용액에 용해하지 않는 셀룰로오스분자중에 키토산 분자가 보호되고 있는 상태를 시준하고 있다. 한편 세리신/키토산 복합화 필름의 가교제 미첨가의 경우, 세리신의 함유량에 의하지 않고 완전하게 용해하는 예상치보다 높은 것을 알 수 있다. 즉 복합화 필름 중의 세리신도 일부 용출하고 있다. 이 결과는 셀룰로오스/키토산 복합화 필름과는 반대로, 세리신분자가 키토산 분자에 의해서 둘러싸여져 있어 키토산과 함께 일부 세리신도 용출하는 것이라 생각된다.

용해도에 영향을 미치는 가교제 첨가의 효과도 Fig. 7에 표시하였다. 셀룰로오스/키토산 복합화 필름에서 가교제 미첨가의 경우(Δ), 키토산 함유량이 50wt%이상에서는 셀룰로오스와 키토산과의

상호작용에 의한 영향은 없는 것으로 나타났으며 용해도는 거의 예상치에 따르고 있다. 가교제를 첨가하면 이 영역의 용해도가 현저하게 저하하고 있다. 특히 분자쇄가 짧은 글리옥살을 첨가한 필름은 거의 용해되지 않았다.

3.3 팽윤도

복합화 필름의 증류수에 대한 팽윤도와 키토산 함유량의 관계를 Fig. 8에 표시하였다.

증류수의 침지시간은 셀룰로오스/키토산 복합화 필름은 24시간, 세리신/키토산 복합화 필름은 1시간으로 하였다. 양자 모두 가교제 미첨가의 경우, 키토산의 증가와 함께 팽윤도가 크게 증대하였다. 즉 키토산의 팽윤도는 높고 셀룰로오스 및 세리신의 팽윤도는 상대적으로 낮은 경향을 보였다. 키토산 함유량이 50% 이상이 되면 팽윤도가 급격하게 증대하고 있다. 이것은 키토산 함유량의 증가와 더불어 키토산 분자가 물과 직접 접촉하는 기회가 늘어나기 때문이라고 생각된다. 또한 세리신/키토산 복합화 필름에서는 증류수에 침지하는 시간이 1시간임에도 불구하고 팽윤도가 셀룰로오스/키토산 복합화 필름보다 매우 높게 나타나고 있다. 이것은 용해도와 같은 결과로 세리신 분자의 주위를 키토산 분자가 둘러 싸여져 있기 때문이라고 생각된다.

또한 가교제 미첨가 복합화 필름과 비교해서 가교제 첨가 복합화 필름은 팽윤도가 현저하게 저하하였다. 가교제 첨가에 의한 팽윤도 저하와 초산 수용액에 의한 용해도의 저하는 용해도 및 팽윤도가 큰 키토산 분자가 키토산, 셀룰로오스, 또는 세리신과 가교결합을 형성한 결과라고 생각된다.

3.4 습윤 인장특성

셀룰로오스와 키토산의 배합비율을 변화시켜 제작한 복합화 필름을 20℃의 증류수에 24시간 침지한 후의 습윤 상태에서의 인장강도와 신도를 Fig. 9에 표시하였다. 가교제 미첨가 복합화 필름에서는 키토산 함유량이 60wt% 이상이 되면 필름이 현저하게 팽윤해서 시료 형상을 유지할 수 없으며 인장시험이 불가능하였다. 가교제 미첨가 필름은 건조시의 강신도에 비해서 강도는 1/20~1/4로 저하하며, 신도는 약 2~4배 증가하고 있다. 이것은 셀룰로오스 및 키토산이 모두 친수성이며 흡수에 의해서 분자간의 미끄러짐이 원활해지기 때문이라고 생각된다. 또한 강도가 극대가 되는 키토산 함유량은 건

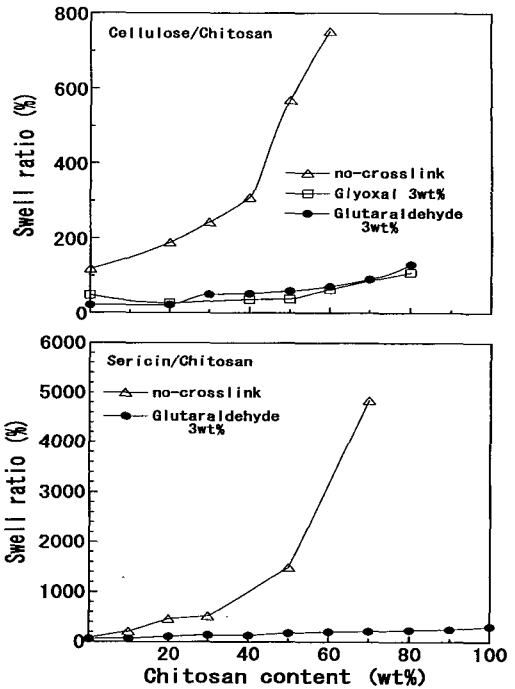


Fig. 8. Effect of chitosan content on the degree of swelling of blend films.

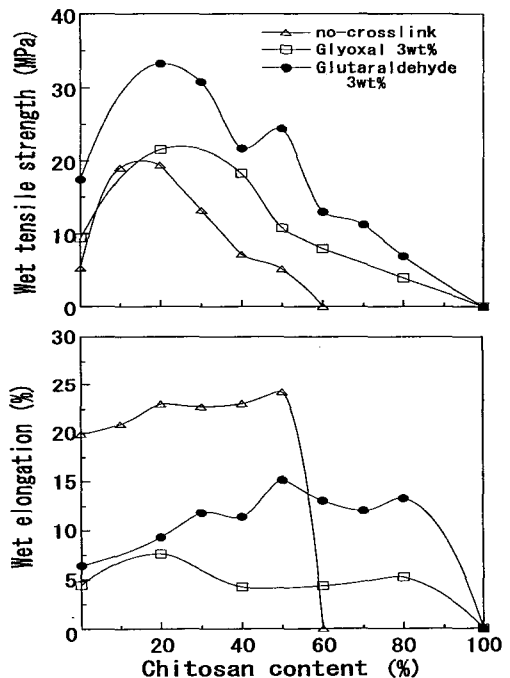


Fig. 9. Effect of chitosan content on the Wet tensile strength and wet elongation of blend films.

조시의 40~50wt%로부터 습윤시는 10~20wt%로 전이하며 강도의 극대치도 약 100MPa에서 20MPa로 저하하고 있다. 즉 키토산은 셀룰로오스보다도 흡수 열화하기 쉬운 경향을 나타내고 있다.

흡수에 의한 강도 저하와 신도의 증대는 가교제의 첨가에 의해 어느 정도 억제되고 있다. 첨가제 3wt% 첨가한 필름은 키토산 함유량 80wt%까지 인장 측정이 가능하며, 또한 키토산 함유량 20wt% 이상에서 가교제 미첨가 필름에 비해서 습윤강도가 향상되고 있다. 그리고 습윤인장시험에서의 파단 신도는 가교제 미첨가의 경우 키토산 첨가량 50wt%까지 20%이상이지만 글리옥살 첨가의 경우 8%이하, 글루탈알데히드 첨가에서는 15%이하로 저하하고 있다. 가교제 첨가에 의해서 셀룰로오스 및 키토산 분자간의 가교결합으로 인하여 외력에 의한 분자간의 미끄러지는 현상이 억제되기 때문이라고 생각된다. 가교제를 비교하면 분자쇄가 긴 글루탈알데히드를 가교제로 사용한 필름이 습윤강도 및 습윤신도의 증대에 효과적이다. 글루탈알데히드가 형성한 가교는 글리옥살보다도 길어서 유연성이 풍부하기 때문에 습윤신도가 크고 습윤강도도 높게 되는 것이라 생각된다.

3.5 FT-IR 분석

셀룰로오스/키토산 복합화 필름의 FT-IR을 Fig. 10에 표시하였다. 복합화필름의 스펙트럼에서는 셀룰로오스 혹은 키토산 특성 피크만 존재하고 새로운 피크는 보이지 않고 있다. 그러나 키토산스펙트럼에서 볼 수 있는 1090cm⁻¹ 및 650cm⁻¹ 부근의 피크가 복합화 필름에서는 명확하게 보이지 않고 있다. Miya et al.²⁾의 보고에 의하면 1090cm⁻¹ 및 650cm⁻¹ 부근의 피크는 키토산의 결정화에 기인하는 피크이고 키토산과 PVA와의 블렌드에 의해서 두개의 피크는 소실한다. 이것은 PVA의 수산기와 키토산의 수산기 혹은 아미노기와의 수소결합이 형성되고 그 때문에 키토산의 결정화가 방해를 받는 결과라고 보고 되고 있다. 따라서 셀룰로오스의 수산기와 키토산의 수산기 혹은 아미노기간에 수소결합이 형성된다고 생각된다.

세리신/키토산 복합화 필름의 FT-IR을 Fig. 11에 표시하였다. 역시 복합화 필름의 스펙트럼에서는 세리신 혹은 키토산 특성 피크만 존재하고 새로운 피크는 보이지 않고 있다. 그러나 복합화 필름의 스펙트럼에서는 키토산 필름에서 볼 수 있는 1561cm⁻¹의 피크와 세리신 필름에서 볼 수 있는 1542cm⁻¹

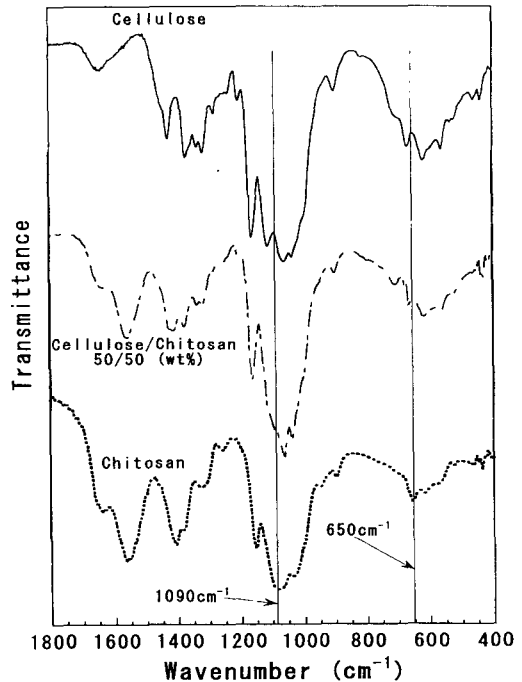


Fig. 10. FT-IR spectra cellulose film, chitosan film and blend film of cellulose/chitosan.

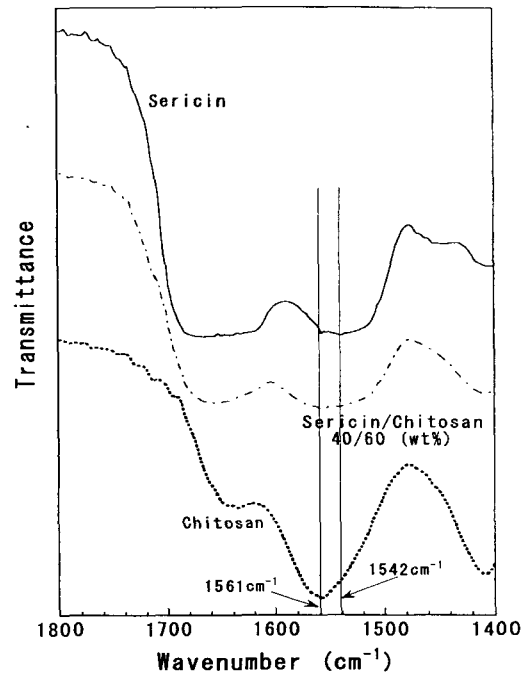


Fig. 11. FT-IR spectra sericin film, chitosan film and blend film of sericin/chitosan.

의 피크가 결합해서 하나의 피크가 나타나고 있다. 1561cm^{-1} 의 피크는 키토산의 아미노기에 기인하고, 1542cm^{-1} 의 피크는 세리신의 아미도II에 기인한 것이다. Chen et al.³⁾은 피브로인과 키토산을 복합화하면 피브로인의 아미도기와 키토산의 아미노기 사이에 수소결합이 형성하면 이 두개의 피크가 하나의 피크가 된다고 보고하고 있다. 본 연구에서도 같은 결과를 얻었기 때문에 세리신의 아미도기와 키토산의 아미노기 사이에 수소결합이 형성하였다고 생각된다.

셀룰로오스-키토산 분자 간에는 셀룰로오스의 수산기와 키토산의 수산기 또는 아미노기간의 수소결합을 생각할 수 있으며, 세리신-키토산 분자 간에는 세리신의 아미도기와 키토산의 아미노기간의 수소결합도 생각할 수 있다. 그 외에 FT-IR에서는 확인할 수 없었지만 세리신 중에 많이 존재하는 세린의 수산기와 키토산의 수산기 혹은 아미노기 간의 수소결합도 생각할 수 있다.

가교제를 첨가한 복합화 필름의 FT-IR를 Fig. 12에 표시하였다. 셀룰로오스/키토산=50/50(wt%)에서 글리옥살을 4wt% 첨가한 필름 및 가교제 미첨가 필름

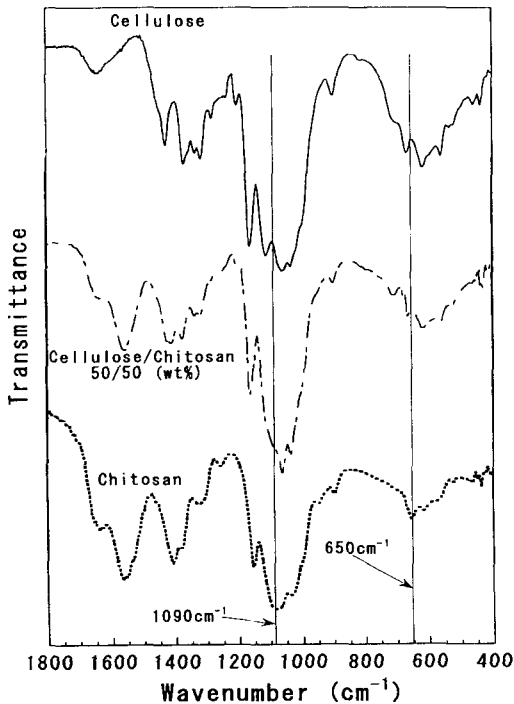


Fig. 12. FT-IR spectra of cellulose/chitosan film crosslinked by glyoxal.

의 스펙트럼이다. 가교제 첨가 복합화 필름에서 1550cm^{-1} 부근의 아미노기에 기인하는 N-H변각진동 피크가 미첨가계의 피크에 비해서 작게 나타나고 있다. 또한 가교제 첨가 계에서는 1660cm^{-1} 부근에서 C=N에 기인하는 피크가 나타나고 있다. 이것으로부터 가교제첨가 복합화 필름에서는 키토산 분자사이에 키토산 분자의 아미노기와 가교제의 알데히드기가 반응해서 시프염기가 형성되고 있다고 생각된다.

4. 결 론

셀룰로오스 수분산액 또는 세리신 수용액을 키토산 초산수용액과 혼합해서 핫프레이트 상에서 건조한 셀룰로오스/키토산, 세리신/키토산 복합화 필름의 인장특성, 초산수용액에 대한 용해도, 증류수에 대한 팽윤도를 측정된 결과를 정리하였다.

(1) 인장특성

100% 셀룰로오스 필름은 인장탄성률이 높고, 강도, 신도는 모두 낮다. 그리고 100% 키토산 필름은 신도가 높고, 탄성률, 강도는 모두 낮다. 셀룰로오스와 키토산, 또는 세리신과 키토산과의 복합화에 의해서 셀룰로오스와 동등의 탄성률 및 각 단일 성분보다 높은 강도를 가진 필름의 제조가 가능하다.

(2) 용해도·팽윤도

키토산은 5vol.%초산수용액에 용출하며, 셀룰로오스 및 세리신은 용출하지 않는다. 키토산의 증류수에 대한 팽윤도는 셀룰로오스, 세리신과 비교해서 현저하게 높다. 키토산 함유량 40wt% 이하의 셀룰로오스/키토산 복합화 필름에서는 키토산 성분이 셀룰로오스 성분에 보호되고 있고, 초산수용액에 대한 용해도 및 증류수에 대한 팽윤도는 모두 낮게 나타났다. 한편 세리신/키토산 복합화 필름에서는 용해도 및 팽윤도가 현저하게 높고, 세리신 성분이 키토산 성분에 둘러 싸여진 구조를 취하고 있다. 세리신 성분도 키토산 성분과 함께 용출 및 팽윤한다고 생각된다. 이상의 결과는 키토산분자에 비해서 셀룰로오스분자는 크고, 세리신분자는 작다라고 생각된다.

(3) 가교제첨가의 영향

복합화 필름의 초산수용액에 대한 용해도 및 증류수에 대한 팽윤도는 가교제첨가에 의해서 현저하게 저하한다. 셀룰로오스/키토산 복합화 필름에 가교제를 첨가하면 흡수에 의한 강도 저하 및 신도의 증대가 억제된다. 가교제 중 분자쇄가 긴 글

루탈알데히드를 사용한 쪽이 글리옥살을 사용한 경우에 비해서 습윤신도, 습윤강도 모두 높다.

(4) 분자간 결합모델

셀룰로오스/키토산 및 세리신/키토산 복합화 필름의 FT-IR측정에 의해서 셀룰로오스-키토산 분자간, 및 세리신-키토산 분자간에는 수소결합이라고 생각되는 분자간결합이 형성되어있다. 또한 키토산 분자의 시프염기의 형성도 확인하였다. 셀룰로오스/키토산 복합화 필름에 가교제를 첨가하면 셀룰로오스분자간, 키토산분자간 또는 셀룰로오스-키토산분자간에 가교결합이 형성된다고 예상된다.

감사의 글

이 연구는 경일대학교의 학술연구비의 지원으로 연구되었음.

참고문헌

1. 키친, 키토산 연구회編, "키친, 키토산 핸드북" 技報堂出版, 東京(1995).
2. M. Miya, R. Iwamoto and S. Mima, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **22**, 1149-1151(1984).
3. X. Chen, W. Li, W. Zhong, Y. Lu and T. Yu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 2257-2262 (1997).
4. J. Hosokawa, M. Nishiyama, K. Yosihara, and T. Kubo, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 800-805(1990).
5. J. Hosokawa, M. Nishiyama, K. Yoshihara, T. Kubo, and A. Terabe, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 788-792(1991).
6. M. Hasegawa, A. Isogai, F. Onabe, and M. Usuda, *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 1857-1863(1992).
7. M. Hasegawa, A. Isogai, F. Onabe, M. Usuda, and R. H. Atalla, *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 1873-1879 (1992).
8. M. Hasegawa, A. Isogai, S. Kuga, and F. Onabe, *Polymer*, **35**, 983-987(1995).
9. G. Freddi, M. Romano, M. R. Massafra, and M. Tsukada, *J. Appl. Polym. Sci.*, **56**, 1537-1545(1995).
10. 野村正和, 山田英幸, 不破順清, 纖維學會誌(纖維と工業), **57**, PP279-283(2001).