

## 키토산 가교처리된 레이온 직물의 역학적특성과 항균성 - 에피클로로히드린과 키토산 농도의 영향 -

안정미 · 김민지 · 이신희\*

경북대학교 의류학과

## The mechanical and antimicrobial properties of chitosan crosslinked rayon fabric - Effect of chitosan and epichlorohydrin(ECH) concentration -

Jung Mi Ahn, Min Ji Kim and Shin Hee Lee\*

Dept. of Clothing & Textiles, Kyungpook National University, Daegu, Korea

(Received July 18, 2006/Accepted September 1, 2006)

**Abstract**— The purpose of this study is to improve the defects of chitosan crosslinked viscose rayon by ECH and to describe the change of hand of chitosan crosslinked viscose rayon fabrics. The chitosan crosslinked viscose rayon were manufactured by crosslinking process using ECH as crosslinking agent, 2 wt% aqueous acetic acid as a solvent of chitosan and ECH, and 20 wt% aqueous sodium hydroxide as crosslinking catalyst. Viscose rayon were first immersed in the pad bath of the mixed solution of chitosan and ECH, padded up to 100 wt% wet pick-up on weight of fiber(owf), precured on pin frames at 130°C for 2 minutes, immersed in NaOH solution and finally wash and dry. Antimicrobial properties of the viscose rayon treated with chitosan were measured by the shake flask C.T.M. 0923 test method with staphylococcus aureus(ATCC 6538) as the microorganism. When the concentration of chitosan was increased chitosan crosslinked viscose rayon's LT, WT, B, 2HB and MIU were increased and G, 2HG, SMD, T and  $T_m$  were decreased. On the other hand, WT, EM were decreased and RT was increased at  $1 \times 10^{-2}$ M ECH. The optimum condition for crosslinking was that ECH concentration was between  $1 \times 10^{-2}$ M and  $5 \times 10^{-2}$ M. Antimicrobial effects of rayon fabric treated with chitosan was excellent.

**Keywords:** chitosan, epichlorohydrin, viscose rayon, crosslinking

### 1. 서 론

최근 바이오매스 물질로 유명한 천연 생체고분자 키토산은 갑각류, 곤충류, 일부 곰팡이의 세포벽에 포함되어 있는 것으로 천연물의 하나라고 할 수 있지만 보통 키토산을 탈아세틸화하여 만든다<sup>1,2)</sup>. 키토산을 이용하는 섬유나 직물의 가공은 크게 2분야로 분류될 수 있는데 첫 번째는 항균, 방취, 소취 분야이고 두 번째는 직물의 태 개선분야이다. 직물의 태를 개선시키는 가공에서는 키토산의 도입이 여러 가지 제시되고 있지만 이들 중 도입가능한 것으로

는 키토산을 용해시켜서 섬유에 부착시키는 방법, 키토산 필름을 섬유에 전사시키는 방법, 키토산과 제3의 고분자를 혼합하여 복합재료 상태로 제조한 후 섬유에 적용시키는 방법, 키토산 섬유를 방적공정이나 제직공정 중에 첨가하는 방법 등이 있다<sup>3)</sup>.

비스코스 레이온은 흡수성, 흡습성, 염색성, 유연성이 뛰어난 반면 구김이 잘 생기고 습윤강도와 형태안정성이 떨어지며 수축률이 큰 단점이 있다. 본 연구에서는 레이온 직물의 이러한 문제점을 감소시키기 위한 방법으로 키토산에 의한 섬유고분자간 가교결합을 도입시킴과 동시에 키토산의 항균성, 방취, 방축성과 같은 기능성을 부여하고자 한다.

본 연구에서 사용한 가교제 ECH는 일반 염기촉매

\*Corresponding author. Tel.: +82-53-950-6221; Fax: +82-53-950-6219; e-mail: shinhee@knu.ac.kr

가교제이다. ECH는 non formalin계의 가교제로서 면직물의 수지가공에 공업적으로 많이 사용됨은 물론 Kim<sup>4,5)</sup> 등에 의해 보고된 수지화반응, 가교화반응, 머서화 반응과 같은 면직물의 필수가공공정 중에 키토산을 반영구 가교, 고착시켜 면직물의 기존 특성에 키토산의 기능성을 부여, Luby 등에 의해 보고된 amylose의 가교 및 이런 현상을 키토산 필름 및 섬유에 적용, 물성을 향상시킨 예도 보고되고 있다<sup>6-8)</sup>.

본 연구에서는 가교제 ECH가 첨가된 키토산 초산 수용액에 침지, 패딩된 비스코스 레이온직물을 NaOH 수용액에서 키토산의 중화에 의한 상분리 및 에피클로로히드린에 의한 가교를 도입시킨 후 가공 처리된 직물의 물리적 특성과 항균성을 측정, 고찰하였다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1 시료 및 시약

키토산은 단백질을 제거한 분자량 50만 이상의 계꺾질 플레이크를 이용하였다. 에피클로로히드린 (ECH), 초산, 수산화나트륨, 메탄올 등은 1급 시약을 정제 없이 사용하였다. 비스코스 레이온 직물은 시판하는 평직 표준백포이며 관련규격은 Table 1과 같다.

### 2.2 키토산 제조

계꺾질에서 단백질 및 무기염을 제거하고 탈아세틸화한 키토산 플레이크를 수산화나트륨 50% 수용액, 반응온도 110±2℃에서 2시간 동안 질소가스를 8~100ml/min속도로 주입하면서 키토산 대 수산화나트륨 수용액을 1:10으로 유지하며 교반반응 시킨 후 중성이 될 때까지 수세, 건조하였다. 이렇게 얻은 키토산 플레이크는 가공에 적합한 키토산의 품위를 위해 다시 과불산나트륨 0.5% 수용액, 반응온

도 65℃에서 60분간 균일하게 교반시킨 후, 중성이 될 때까지 수세, 건조하여 저분자량의 키토산을 제조하였다.

### 2.3 레이온의 키토산 가교 처리

비스코스 레이온 직물을 키토산 0, 0.25, 0.5, 1.0wt% 와 ECH 0, 1, 5, 10×10<sup>-2</sup>M를 2wt% 초산수용액에 녹인 혼합용액에 1시간 동안 충분히 침지한 다음, mangle roller를 이용하여 압착해 줌으로써 처리액을 섬유내부에 균일하게 침투시키며 pick-up을 100%로 일정하게 하여 비스코스 레이온 직물의 혼합용액 함유량을 균일하게 하였다. Mangle roller를 통과한 직물은 50℃에 2분간 긴장 건조한 후 20%의 수산화나트륨 수용액에 2분간 침지하여 키토산의 가교화, 형태안정화를 동시에 처리한 뒤 수세, 건조하였다.

### 2.4 측정 및 분석

키토산의 특성 : 실험에 사용한 키토산의 특성은 Table 2와 같다. 키토산의 탈아세틸화도는 적외선 분광광도계(Jasco, FTS-65)를 이용한 base-line법에 의한 측정 결과이며, 분자량은 점도측정에 의한 점도평균분자량이다. Table 2에서 CHI-에 표기된 숫자는 과불산나트륨에 의한 가수분해시간을 의미하며, 본 실험에서는 가수분해시간 60분인 CHI-60을 사용하였다.

KES(Kawabata Evaluation System)에 의한 직물 물성 측정 : 키토산 가교처리된 레이온 직물의 인장, 굽힘, 전단, 표면, 압축특성의 물성변화를 알아보기 위해 KES를 이용하였다. KES-FB1 인장시험기를 이용하여 최대인장하중을 500gf/cm<sup>2</sup>까지 변화시켜 경·위사 방향으로 인장선형도(LT), 인장에너

Table 1. Fabric specification

Fabric	Wave	Yarn Number		Fabric Count (Threads/5cm)		Weight (g/m <sup>2</sup> )
		Warp	Weft	Warp	Weft	
Rayon	Plain	R30'S	R36'S	68	66	25±1

Table 2. Characteristics of chitosan used in this study

Chitosans	Degree of deacetylation(%)	Molecular weight(Mv)	Ash content (%)	Protein content(%)
CHI-00	84.3	170,000	0.5 ↓	0.5 ↓
CHI-20	84.2	75,000	0.5 ↓	0.5 ↓
CHI-40	85.0	50,000	0.5 ↓	0.5 ↓
CHI-60	85.0	40,000	0.5 ↓	0.5 ↓

지(WT), 인장변형률(EM) 및 인장회복도(RT)를 측정하여 평균하였다. 직물의 굽힘특성은 최대 곡률이  $2.5 \text{ cm}^{-1}$ 인 KES-FB2에서 경사·위사방향으로의 굽힘강성(B)과 굽힘 이력(2HB)을 측정, 평균하여 나타내었다. 시료의 전단특성을 해석하기 위하여 최대각  $8^\circ$ 로 주어지는 KES-FB1에서 경사·위사방향으로의 전단강성(G), 전단각  $0.5^\circ$  및  $5^\circ$ 에서의 전단 이력(2HG)을 측정, 평균하여 나타내었다. 직물의 표면특성은 KES-FB4에서 경사·위사방향으로의 마찰계수(MIU), 그리고 표면 거칠기의 평균편차(SMD)를 측정, 평균하여 나타내었다. 이때 마찰특성은 접촉자를 사용하여 시료의 장력을  $20 \text{ gf/cm}$ 로 유지한 채  $2 \text{ cm}$ 의 간격을  $0.1 \text{ cm/sec}$ 의 일정속도로 움직이면서 측정하였다. 직물의 압축특성은 압축속도  $20 \text{ micron/sec}$ 로 압력이  $50 \text{ gf/cm}^2$ 에 이르면 회복과정이 같은 속도로 측정되는 KES-FB3에서 압축 선형도(LC), 압축회복도(RC)를 측정하였다. 직물의 두께특성은 최대압력  $0.5 \text{ gf/cm}^2$  및  $50 \text{ gf/cm}^2$ 에서  $T_0$ ,  $T_m$ 를 측정하였다.

**항균성 측정 :** 항균성 시험은 정량적인 방법인 셰이크 플라스크법(Shake Flask method, C.T.M 0923)에 의하여 공시균으로 *Staphylococcus aureus*(ATCC 6538)을 사용하였고 균 감소율(Bacteria reduction rate)은 다음 식에 의해 계산하였다.

$$\text{Bacteria reduction rate(\%)} = \frac{(A-B)}{A} \times 100$$

이 때 A, B는 각각 실험시료 투입 전후의 시험균액  $1 \text{ ml}$ 당 균수이다.

측정 시 첫 번째, 키토산 0%, 0.25%, 0.5%, 1.0%로 농도를 달리하여 비스코스 레이온 직물에 각각 처리하고 세탁하지 않은 상태에서 항균성 시험을 하였다. 두 번째, 키토산 농도를 1.0%로 고정하고 ECH농도는  $0$ ,  $1 \times 10^2 \text{ M}$ ,  $5 \times 10^2 \text{ M}$ ,  $10 \times 10^2 \text{ M}$ 로 각각 처리하여 세탁을 5회 실시한 후 항균성 시험을 하였다. 마지막으로 키토산 농도 1.0%, ECH농도  $5 \times 10^2 \text{ M}$ 로 처리한 비스코스 레이온 직물을 0, 5, 10, 15, 20회 각각 세탁한 후 항균성 시험을 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 KES에 의한 키토산 가교처리된 레이온 직물의 인장특성

직물의 인장거동 및 회복특성에 대한 기본적인 정보를 제공해주는 인장특성의 기본적 역학적 특성치

에는 LT(linearity), WT(tensile energy), EM(tensile strain) 그리고 RT(resilience)가 있으며 키토산과 가교제 ECH의 처리농도에 따른 레이온 직물의 LT, WT, EM, RT를 Fig. 1에 나타내었다. 키토산 처리된 레이온 직물의 경우 LT는 키토산 처리 농도가 증가함에 따라 증가하여 레이온 직물의 탄성을 감소와 함께 직물의 강직성이 기대된다. 첨가된 가교제 ECH농도에 따른 LT변화는 ECH농도 증가와 함께 다소 증가하다가 감소하는 경향을 나타내었다(Fig.1(a)). 이는 레이온 직물이 비결정영역이 많고 배향성이 낮아 키토산과 ECH에 의해 새로운 가교 결합이 형성됨에 따라 분자간 결합력이 증가한 것에 의한 것으로 판단된다<sup>9)</sup>.

일정 최대하중( $500 \text{ gf/cm}^2$ )에 이를 때까지 변형시킨 직물의 단위 면적당의 인장에너지 WT는 키토산의 처리농도 증가와 함께 증가하는 경향을 나타내었다(Fig. 1(b)). WT는 인장 최대하중까지 인장시킬 때 나타나는 LT와 EM의 곱에 의한 값으로 본 연구에서는 키토산 농도 증가에 따른 EM특성은 거의 변화가 없었으므로 LT의 증가에 기인한 것으로 판단된다. 이와 같이 키토산 농도가 증가함에 따라 WT가 증가하는 것으로부터 파단일(work to rupture)의 증가에 의한 레이온 직물의 인성(toughness)향상이 기대된다. 가교제 ECH농도 증가에 따른 WT의 변화는 ECH농도  $1 \times 10^2 \text{ M}$ 까지는 감소하는 경향을 보였으나 그 이상의 농도에서는 증가하는 경향을 나타내었다. ECH농도  $1 \times 10^2 \text{ M}$ 에서의 급격한 감소는 EM의 감소에 기인한 것으로 생각된다.

직물에 일정한 최대하중을 주어 변형시킬 때 변형률인 EM은 WT와 같이 직물의 유연성, 변형용이성의 척도로 생각할 수 있다. Fig. 1(c)에 나타난 바와 같이 EM값은 가교제 ECH농도  $1 \times 10^2 \text{ M}$ 일 때 급격히 감소하였으나 ECH농도가 증가함에 따라 회복하는 경향을 보였다. ECH농도가  $1 \times 10^2 \text{ M}$ 일 때 키토산 가교 처리한 레이온 직물의 EM의 급격한 감소는 일정한 최대하중까지 직물을 변형시킬 때 인장변형을 작게 하고, 이에 수반되는 WT가 저하되는 것을 의미한다. 직물에 일정한 최대하중을 주어 변형시킨 후 하중을 제거했을 경우의 인장 탄성회복 특성을 나타내는 인장레질리언스 RT는 키토산 농도가 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었다(Fig. 1(d)). 키토산의 농도가 0%일 때 RT의 값이 가장 높은 것은 ECH에 의한 가교가 셀룰로오스와 셀룰로오스간에 일어남으로써 인장 회복 탄성이 좋아졌기 때문으로 판단되고 키토산이 0.25%, 0.5%,

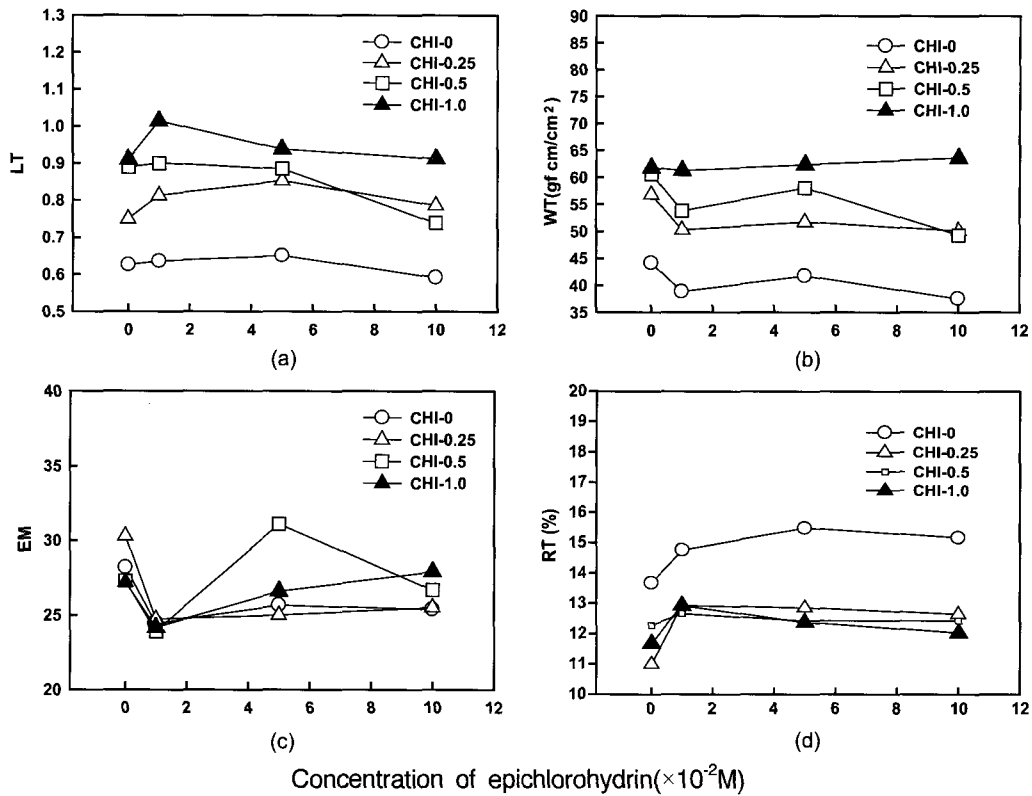


Fig. 1. Effect of epichlorohydrin concentration on tensile properties of rayon fabric : (a) LT(linearity), (b) WT(tensile energy), (c) EM(maximum value of tensile strain), (d) RT(resilience).

1.0%의 경우 RT값이 ECH농도  $1 \times 10^{-2} M$ 까지 증가하여 포화치에 도달하는 것을 알 수 있으며 키토산이 처리된 직물에서도 가교에 의해 RT가 증가함을 알 수 있다.

### 3.2 KES에 의한 키토산 가교처리된 레이온 직물의 굽힘특성

굽힘특성은 직물의 드레이프성과 태에 관계하고 의복형성능과 형태유지, 의복의 외관, 구김성에 영향을 미치며 역학적 특성치로는 B(bending rigidity)과 2HB(bending hysteresis)가 있다. 일반적으로 굽힘특성(B)과 굽힘이력(2HB)가 작은 직물이 유연하고 부드러우며 탄력성이 우수하다. 키토산 처리 및 가교제 ECH의 농도 변화에 따른 레이온 직물의 굽힘특성(B)과 굽힘이력(2HB)을 Fig. 2에 나타내었다.

굽힘특성(B)을 나타낸 Fig. 2(a)에서 B는 키토산이 첨가된 경우 무첨가에 비해 증가하였으며 키토산 처리 농도가 증가함에 따라 증가하였다. 가교제 ECH 처리한 레이온 직물의 B는 가교제 농도  $1 \times 10^{-2} M$ 까지는 모든 키토산 농도에서 증가하였고 ECH 1에서  $5 \times 10^{-2} M$ 까지는 완만한 증가경향을 나타내었다. 키토산의 처리농도가 증가함에 따라 B가

증가한 것은 키토산의 표면 침착으로 실과 섬유의 자유도가 감소하여 구속성이 커지면서 직물의 굽힘에 대한 저항력이 커졌기 때문으로 판단할 수 있다. 따라서 키토산의 농도가 굽힘특성에 큰 영향을 미치고 있는 것을 알 수 있다. 또한 가교제 ECH에 의해 B가 증가하는 것으로부터 키토산 가교 레이온 직물의 내구성 증진과 가교특성 증진이 기대된다.

Fig. 2(b)에서의 굽힘이력(2HB)특성은 굽힘특성과 거의 유사한 경향을 보이고 있다. 키토산 처리시 가교제 농도가  $5 \times 10^{-2} M$ 까지는 2HB값이 증가하는 경향을 나타내고 있으며 이러한 특성은 인장특성의 LT와 EM의 역학적 특성에서 키토산이 첨가됨으로써 레이온 직물의 강직성이 증가되고 유연성과 드레이프성이 떨어져 촉감이 딱딱해지고 늘어나지 않을 것이라는 예측특성과 일치된다.

### 3.3 KES에 의한 키토산 가교처리된 레이온 직물의 전단특성

전단특성은 굽힘특성과 함께 신체 곡면과의 융합도, 동작 시 인체의 변형에 따르는 드레이프성에 영향을 미치는 요소로서 의복착용시의 외관, 형태, 착용감 등에 밀접한 관계를 갖는다. 키토산과 가교제

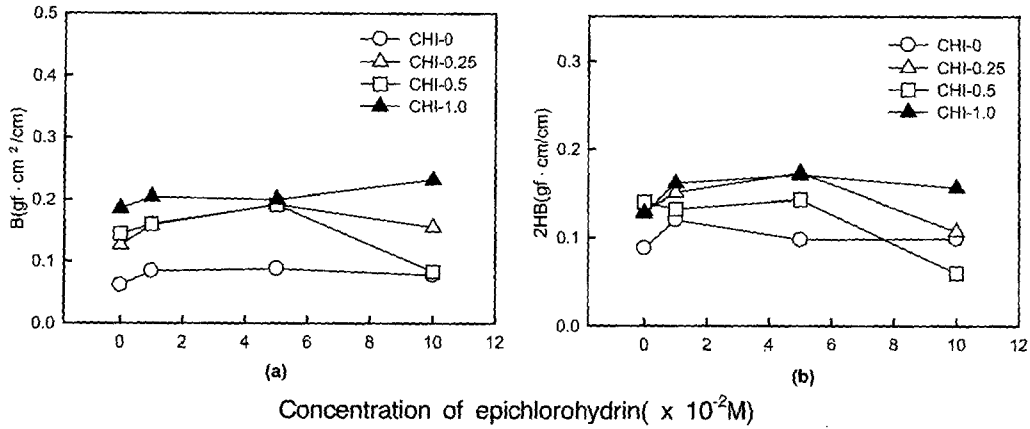


Fig. 2. Effect of epichlorohydrin concentration on bending properties of rayon fabric: (a) B(bending rigidity), (b) 2HB(bending hysteresis).

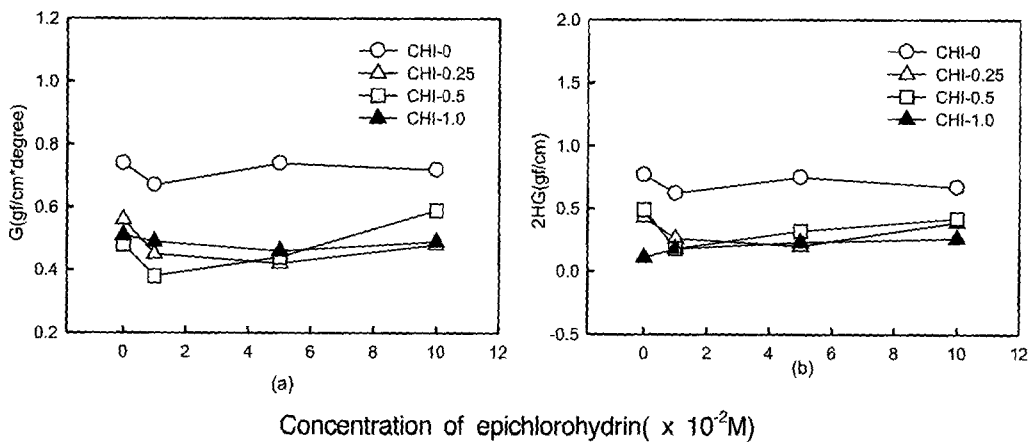


Fig. 3. Effect of epichlorohydrin concentration on shearing properties of rayon fabric : (a) G(shear stiffness), (b) 2HG(hysteresis at shear angle 0.5 degree).

ECH 처리한 레이온 직물의 G(shear stiffness)를 나타낸 Fig. 3(a)를 살펴보면 키토산 처리농도 모두에서 가교제 ECH 농도  $1 \times 10^{-2}M$ 까지는 전단강성(G)이 감소하였다. 키토산 농도 0.25%와 1.0%의 경우에는 가교제 ECH 농도  $5 \times 10^{-2}M$ 까지는 감소하였으며, 키토산 농도 0%와 0.5%의 경우에는 가교제 ECH농도  $1 \times 10^{-2}M$  이후에는 G가 증가하였다.

이는 변의 경우 키토산의 처리농도가 증가할수록 G가 증가하는 경향을 보이는 것과는 대조적이었다. 굽힘강성이 증가한 키토산 처리 레이온 직물이 전단강성에서 저하된 원인은 비결정영역이 많은 레이온 직물이 키토산과 가교가 급격히 일어남으로써 레이온 직물의 섬유와 섬유사이, 실과 실 사이에 가교로 인한 키토산의 부착보다는 레이온 직물의 표면이 키토산으로 코팅됨으로써 경·위사간의 미끄럼이 용이해져 전단응력이 저하된 것으로 생각된다<sup>10)</sup>.

전단이력(2HG)은 전단변형시의 변형 및 회복에 관계되는 특성으로 전단이력이 클수록 회복시의 에

너지손실이 큰 것을 뜻한다. 키토산 처리한 레이온 직물의 2HG는 Fig. 3(b)에서와 같이 키토산 처리농도 1.0%를 제외하고는 가교제 ECH농도  $1 \times 10^{-2}M$ 까지 모두 감소하였다. 키토산 농도에 따른 2HG를 살펴보면 키토산 미처리포가 처리포에 비하여 높은 값을 나타내었다. 이것은 키토산이 직물에 가교결합됨으로써 전단변형 후 회복하는데 필요한 에너지가 적게 든다는 것을 의미한다. 가교제 ECH농도  $1 \times 10^{-2}M$ 일 때 모든 키토산 처리농도에서 G와 2HG가 감소했기 때문에 키토산 처리한 레이온 직물은 바이어스 방향으로의 변형성과 회복성이 우수할 것으로 기대된다.

### 3.4 KES에 의한 키토산 가교처리된 레이온 직물의 압축특성

압축특성은 직물의 인장, 굽힘, 전단특성과 같이 직물의 태, 의복착용성, 봉제성 등에 영향을 미치며 풍만감, 부드러움, 안락감, 보온성 등의 특성에 직

접적인 영향을 미치는 주된 역학특성으로 벌크성, 레질리언스와 깊은 관련이 있다. 키토산과 가교제 ECH를 처리한 레이온 직물의 압축선형성(LC), 압축레질리언스(RC)를 Fig. 4에 나타내었다. 가교제 ECH농도  $1 \times 10^{-2}M$ 까지는 키토산 처리 농도와 상관없이 압축선형성(LC)이 증가하였고 키토산 미처리 포를 제외하고 ECH농도  $5 \times 10^{-2}M$ 까지는 LC값이 증가하였다(Fig. 4(a)). LC가 증가하면 압축 변형에 대한 에너지가 증가하게 되고 압축력에 대한 변형이 어렵게 된다. 이것은 키토산이 레이온 직물과 가교를 형성함으로써 레이온 직물에 더 많은 볼륨감을 주었기 때문으로 생각된다.

압축 회복 특성치인 압축레질리언스(RC)는 가교제 ECH 농도  $1 \times 10^{-2}M$ 에서 키토산 처리농도 0.25%를 제외한 나머지에서 급격한 감소가 있었고 ECH 농도  $5 \times 10^{-2}M$ 까지는 증가하다가 ECH농도  $10 \times 10^{-2}M$ 에서 감소하였다(Fig. 4(b)). RC의 증가는 키토산 가교 형성에 의한 탄성의 증가에 기인하며 이는 구김, 필링 등의 보완과 의복의 태가 좋아졌음을 의미할

수 있다<sup>11)</sup>. 키토산과 가교제 ECH를 처리한 레이온 직물의 LC와 RC의 결과를 보면 LC는 증가하는 경향을 보여 압축에 대한 형태안정성의 향상을 보이거나 RC값의 변화는 ECH농도에 의해 영향을 많이 받는 것으로 보인다. 그러나 RC값도 가교제 ECH 농도  $5 \times 10^{-2}M$ 일 때 급격히 상승하는 경향을 보이고 있어 키토산 처리농도 0.5% 이하에서는 탄성의 증가가 기대된다.

최대압력  $0.5gf/cm^2$ 에서 키토산 농도와 가교제 ECH농도에 따른 레이온 직물의 두께를 측정된  $T_0$  값의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 키토산 농도에 관계없이 ECH농도  $1 \times 10^{-2}M$ 일 때 급격한 감소를 보이고 키토산 처리농도 0.5%를 제외하고는 ECH 농도  $10 \times 10^{-2}M$ 까지 감소하는 경향을 보인다. 또 최대 압력  $50gf/cm^2$ 에서의 시료의 두께를 측정된  $T_m$ 은 키토산 농도 1%를 제외하고는 ECH농도  $1 \times 10^{-2}M$ 에서 감소를 보이고 그 이후 증가하는 경향을 보여 주고 있다(Fig. 5(b)). 이것은 ECH농도  $1 \times 10^{-2}M$ 에서  $5 \times 10^{-2}M$ 사이에 키토산의 가교가 일어났음을 의미

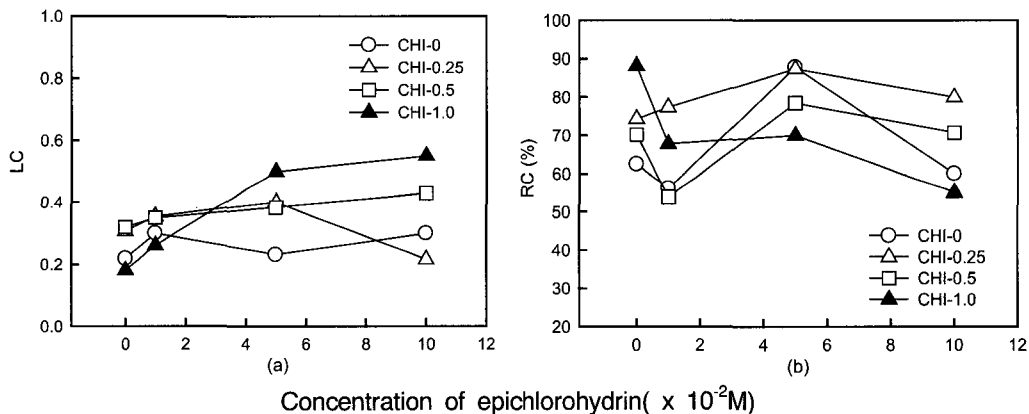


Fig. 4. Effect of epichlorohydrin concentration on compression properties : (a) LC(linearity), (b) RC(resilience).

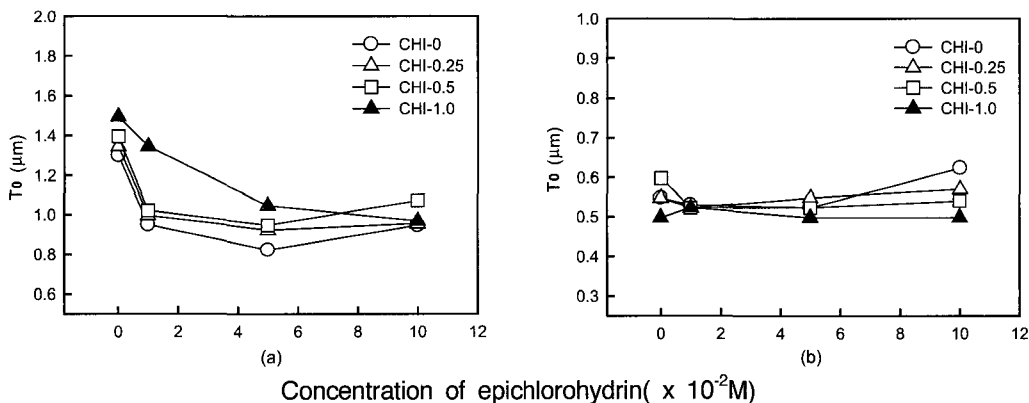


Fig. 5. Effect of epichlorohydrin concentration on thickness of cotton fabric : (a) thickness at pressure  $0.5gf/cm^2$ , (b) thickness at pressure  $50gf/cm^2$ .

하며 높은 압력에서의 완만한 증가는 키토산의 가교와 직물표면 코팅에 의한 직물간의 결합력을 증가시킨 것에 기인한 것으로 판단된다.

### 3.5 KES에 의한 키토산 가교처리된 레이온 직물의 표면특성

표면특성을 나타내는 역학적 특성치는 표면의 마찰 특성을 나타내는 MIU(friction coefficient)와 기하학적 요철특성인 SMD(mean deviation of surface roughness)가 있다. 마찰계수(MIU)는 직물의 태를 평가하는 특성 중 표면이 파삭파삭하고 거칠 때 나는 느낌인 crispness와 직물의 냉·온감과 깊은 관련이 있다<sup>12)</sup>. MIU와 SMD값이 작을수록 일반적으로 표면이 매끄러우며 그 값이 클수록 표면이 거칠다.

Fig. 6(a)의 키토산과 가교제 ECH 처리한 레이온 직물의 MIU는 가교제 ECH농도가 0에서  $1 \times 10^{-2}M$ 로 증가할 때는 키토산 농도와 무관하게 증가하였으며, ECH농도가  $1 \times 10^{-2}M$  이상에서는 뚜렷한 경향성 없이 포화상태에 도달했음을 알 수 있다. 전반적으로 가교제 ECH농도가  $1 \times 10^{-2}M$ 일 때 MIU가 모두 상승한 것 외에는 뚜렷한 경향성을 보이지 않았고 증가의 편차와 감소의 편차가 그다지 크지 않는 것으로부터 키토산 가교로 인한 마찰계수의 변화가 미처리 레이온 직물과 비교해 큰 차이가 없는 것으로 보여진다.

키토산과 가교제 ECH 처리한 레이온 직물의 SMD를 나타낸 Fig. 6(b)에서 ECH  $1 \times 10^{-2}M$ 까지는 모든 키토산 농도에서 SMD가 감소하였으며 가교제 ECH농도  $1 \times 10^{-2}M$ 일 때 키토산 가교 처리한 직물이 미처리포에 비해 매끄러움을 알 수 있다. 키토산 처리포의 키토산 처리 농도에 따라서는 농도가 증가함에 따라서 SMD가 증가하는 경향을 보였으

며 키토산의 낮은 농도 0.25% 경우에는 키토산 무첨가 시보다 SMD가 낮은 값을 나타내고 있다. 한편 첨가된 가교제 ECH농도에 따른 SMD값의 변화는 일정한 경향성을 보이지 않았다. 키토산 농도가 0%인 경우 SMD가 ECH농도  $5 \times 10^{-2}M$ 이후부터는 증가하여 ECH 미처리시보다 더 큰 값을 나타낸다. 키토산 미처리 시에 SMD값이 큰 것은 ECH에 의해 셀룰로오스와 셀룰로오스간의 가교가 일어나 표면이 거칠어졌기 때문인 것으로 판단된다. 레이온 직물의 경우에는 비결정영역이 많으므로 이와 같은 현상이 더 두드러진다고 생각된다.

### 3.6 항균성

키토산을 처리한 비스코스 레이온 직물의 황색포도구균(*Staphylococcus*(ATTC 6538))에 대한 항균 특성을 Table 2, 3, 4에 나타내었다. Table 3은 세탁을 하지 않은 상태에서 키토산의 농도에 따른 항균성 테스트 결과로 키토산 미처리 시에는 균 감소율이 44.4%이고 키토산 농도 0.25%일 때 균 감소율이 73.2%, 키토산 농도 0.5%일 때 균 감소율이 99.1%, 키토산 농도 1.0%일 때 균 감소율이 100%로 나타났으며, 따라서 키토산 처리한 비스코스 레이온 직물의 우수한 항균특성이 기대된다.

Table 3. Antimicrobial effects of viscose rayon fabric treated with chitosan

Concentration of Chitosan(%)	Viscose rayon fabric
0	44.4
0.25	73.2
0.5	99.1
1.0	100.0

(ECH concentration :  $5 \times 10^{-2}M$ , no laundering)

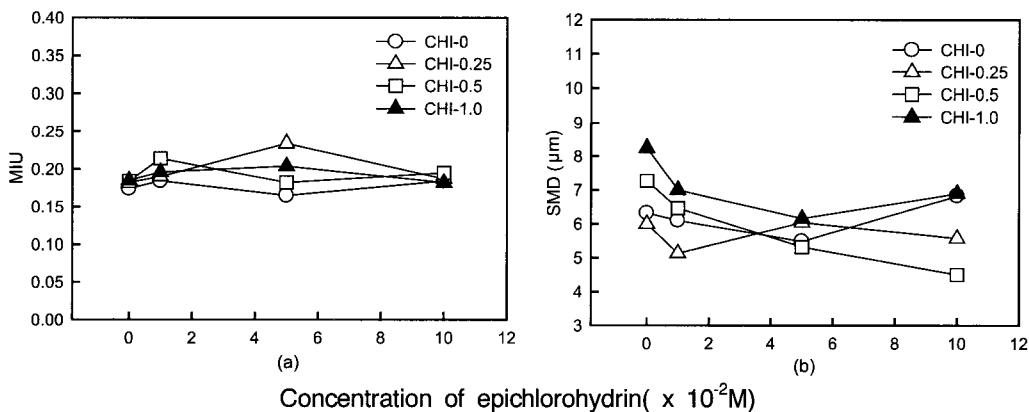


Fig. 6. Effect of epichlorohydrin concentration on surface properties of rayon fabric : (a) MIU(friction coefficient), (b) SMD(mean deviation of surface roughness).

Table 4는 키토산 농도는 1.0%로 고정하고 ECH 농도에 따라 가교 처리한 비스코스 레이온 직물을 5회 수세한 후 항균성을 측정한 것이다. ECH농도가 증가함에 따라 항균성도 증가했음을 알 수 있으며 이것은 가교제 ECH가 가교제 역할을 충실히 함을 보여준다. ECH 농도  $1 \times 10^{-2}M$ 에서 균감소율이 98.9%,  $5 \times 10^{-2}M$ 에서 균감소율이 99.3%,  $10 \times 10^{-2}M$ 에서 균감소율이 100%로 나타나 가교제 농도가 증가할수록 키토산의 고착량도 증가하며 이에 따라 항균특성도 증가한 것이다. Table 4에서 알 수 있듯이 가교제에 의한 항균특성도 역학적 특성에서와 마찬가지로 ECH 농도  $1 \times 10^{-2}M$ 과  $5 \times 10^{-2}M$ 사이에서 균감소율이 약 100%로 가교결합이 완료되었음을 알 수 있다.

Table 4. Antimicrobial effects of ECH concentration of viscose rayon fabric

Concentration of ECH( $\times 10^{-2}M$ )	Viscose rayon fabric
0	75.1
1.0	98.9
5.0	99.3
10.0	100.0

(laundrying cycles : 5 times, concentration of chitosan : 1.0 wt%)

Table 5는 키토산 처리한 비스코스 레이온 직물의 수세횟수에 따른 항균성을 나타낸 것이다. 키토산 농도 1.0%, ECH농도  $5 \times 10^{-2}M$  조건하에서 처리한 비스코스 레이온 직물을 0회, 5회, 10회, 15회, 20회 각각 수세하여 항균성을 측정하였다. 처리포를 수세하지 않았을 때와 20회 수세한 후의 균감소율 차는 약 1.3%로 나타나 키토산 가교된 레이온 직물의 키토산 고착의 내구성이 기대된다.

Table 5. Antimicrobial effects of laundrying cycles of viscose rayon fabric treated with chitosan

Laundrying cycles	Viscose rayon fabric
0	100.0
5	99.3
10	98.9
15	99.0
20	98.7

(ECH concentration :  $5 \times 10^{-2}M$ , concentration of chitosan : 1.0 wt%)

## 4. 결 론

레이온 직물의 기능성 향상을 위한 시도로 섬유 의 친환경적, 인체 친화적 가공적 측면과 handle개선에 중점을 두어 인체에 대해 안정성이 뛰어난 키토산을 저분자화시켜 non-formalin계의 가교결합제인 ECH와 혼합하여 paddig solution을 만들어 사용하였으며 가교시킨 레이온 직물의 KES에 의한 역학적 특성을 키토산 농도와 ECH의 농도에 따라 비교 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 키토산 처리한 레이온 직물의 인장특성에서 키토산 농도가 증가함에 따라 LT와 WT가 증가하였다. ECH 농도가 증가함에 따라서 LT는 다소 증가하다 감소하는 경향을 보였으며 ECH농도  $1 \times 10^{-2}M$ 일 때 WT, EM이 감소하고 RT가 증가하였다.
2. 굽힘강성(B)은 ECH 농도  $1 \times 10^{-2}M$ 까지는 모든 키토산 농도에서 증가하였다. ECH 농도  $1 \times 10^{-2}M$ 에서  $5 \times 10^{-2}M$ 까지는 완만한 증가경향을 보였다. 굽힘이력(2HB)도 굽힘강성(B)과 유사한 경향을 보이며 키토산 미처리시보다 처리시가 높게 나타났다. 가교조건은 ECH 농도  $1 \times 10^{-2}M$ 에서  $5 \times 10^{-2}M$  사이가 적당하고 ECH 농도  $5 \times 10^{-2}M$  이상은 포화상태로 해석된다.
3. 키토산을 처리한 레이온 직물의 전단강성(G)은 키토산 처리농도 모두 가교제 ECH 농도  $1 \times 10^{-2}M$ 까지는 감소하였다. 키토산 농도 0.25%와 1.0%의 경우 가교제 ECH 농도  $5 \times 10^{-2}M$ 일 때 전단강성(G)이 감소하였으며, 키토산 농도 0%와 0.5%의 경우에는 가교제 ECH농도  $1 \times 10^{-2}M$ 이후 증가하였다. 전단이력(2HG)은 키토산 미처리시가 높았고 키토산이 고농도일 때 낮은 값을 나타내었다.
4. 키토산 처리한 레이온 직물의 MIU는 ECH 농도  $1 \times 10^{-2}M$ 까지는 키토산 농도에 상관없이 증가하였고, SMD는 ECH 농도  $1 \times 10^{-2}M$ 까지는 모든 키토산 농도에서 감소하였다.
5. 키토산을 처리한 레이온 직물의 LC는 ECH농도가  $1 \times 10^{-2}M$ 일 때 전 키토산 농도에서 증가하였고 키토산 농도 0%를 제외하고는 ECH농도  $5 \times 10^{-2}M$ 까지 증가하였다. RC는 키토산 농도 0.25%를 제외하고 비슷한 경향성을 보였으며 ECH농도가  $1 \times 10^{-2}M$ 일 때 급격히 감소하였다가 ECH농도  $5 \times 10^{-2}M$ 일 때 다시 증가하였다.
6. 키토산을 처리한 레이온 직물의 압력에 의한 두께는 인장하중  $0.5gf/cm^2$ 에서는 ECH 농도  $1 \times 10^{-2}M$



에서 급격히 감소하였다.

7. 키토산을 처리한 레이온 직물의 균감소율은 키토산의 농도가 증가함에 따라 증가하였으며 키토산 농도가 1.0%일 때 100%의 균감소율을 나타내었다. ECH 농도에 따라서 실험한 결과 ECH농도  $1 \times 10^{-2}M$ 과  $5 \times 10^{-2}M$ 사이에서 가교가 포화되었음을 알 수 있었고 세탁횟수에 따른 실험에서 미세탁시 균감소율은 100%, 20회 세탁 후 균감소율은 98.7%로 우수한 세탁 내구성을 나타내었다.

### 감사의 글

이 논문은 산업자원부 출연금으로 수행한 지역산업진흥사업 공통기술개발사업의 연구결과의 일부입니다.

### 참고문헌

1. S. H. Lee, Ripening time and fiber formation of chitosan spinning dope, *J. of Applied Polym. Sci.*, **90**, 2870-2877(2003).
2. R. A. A. Muzzarelli, "Chitin", Pergamon Press, London, p.30, 1957.
3. Y. S. Shin and K. H. Min, Chitin/Chitosan : Antimicrobial Properties and Applications, *Polymer Science And Technology*, **8**, 591-595(1997).
4. M. J. Kim, J. W. Park, and S. H. Lee, A Study on the Change of Hand of Chitosan Crosslinked Cotton Fabrics -Effect of Concentration of Epichlorohydrin and Chitosan-, *J. Kor. Soc. Clothing Industry*, **6**, 660-666(2004).
5. M. J. Kim and S. H. Lee, A Study on the Change of Hand of Chitosan Crosslinked Cotton Fabrics(II) -Effect of Concentration and Molecular Weight of Chitosan-, *J. Kor. Soc. Clothing Industry*, **7**, 439-444(2005).
6. H. Mark, N. S. Wooding, and S. M. Atlas, "Chemical Aftertreatment of Textiles", Wiley Interscience, New York, p.444, 1971.
7. J. Mayer and D. Kaplan, U.S. Pat. 5,015,293(1991).
8. Y. C. Wei, S. M. Hudson, J. M. Mayer, and D. L. Kaplan, The Crosslinking of Chitosan Fibers, *J. of Polym. Sci. Part A: Polymer Chemistry*, **30**, 2187-2193(1992).
9. J. J. Kim, S. H. Kim, and D. W. Jeon, A Study on the Change of Hand of Chitosan-treated Cotton Fabric, *J. Korean Fiber Soc.*, **32**, 782-790 (1995).
10. J. J. Kim and D. W. Jeon, A Study on the Change of Hand of Chitosan-treated Fabrics-Polyester/Cotton Blend Fabric and Polyester Fabric-, *J. Korean Fiber Soc.* **34**, 614-621(1997).
11. Y. J. Na, Compressional Properties of Fabrics at Low Pressure to Assess Real Fabric Handle, *J. Kor. Soc. Clothing Industry*, **1**, 358-362(1999).
12. S. Kawabata, "The standardization and analysis of hand evaluation". 2nd Edition, The hand evaluation and standardization committee, The textile machinery society, Osaka, 1980.