

미더덕 껍질을 이용한 셀룰로오스 필름의 제조 및 특성

정 영 진*

부산대학교 생명자원과학대학 바이오소재전공

Properties of Regenerated Cellulose Films Prepared from the Tunicate *Styela clava*

Young Jin JUNG*

Department of Biomaterials Engineering, Pusan National University, Mirang 627-706, Korea

The tunic of *Styela clava* (SCT) consists of a proteoglycan network. Regenerated cellulose films were prepared by solution casting and coagulation of SCT in N-methylmorpholine-N-oxide (NMMO)/H₂O (87/13 wt%). The crystalline structure of powdered SCT was primarily that of cellulose I. The crystalline structure of SCT films exhibited a cellulose II structure, similar to that of viscose rayon. Physical characterization of SCT films and fibers revealed an intrinsic viscosity (η) of 6.35 dL/g, average molecular weight (M_w) of 423,000 g/M, and fiber density of 1.50 g/cm³ with a moisture regain and water absorption of 10.20% and 365%, respectively. The results were similar to those of cellulose films regenerated from wood pulp. Films prepared with 6 wt% SCT exhibited strong tensile strength, high water absorption, and a greater degree of elongation. Scanning electron micrographs (SEM) of film cross-sections showed a layered, sponge-like structure.

Key words: NMMO/H₂O, *Styela clava*, Tunicates, Thin film, Regenerated cellulose

서 론

미더덕 (Ascidian, *Styela clava*)은 척삭동물문 미색동물아문에 속하는 sea squirt, sea grape, tunicate 등으로 나라마다 다르게 불리며 동물이면서 식물의 특성을 지녔고 음식물로 잘 알려진 해양 생물이다. 미더덕의 피부각질은 proteoglycans이라는 당단백질로 구성된 단단한 셀룰로오스 형태로 덮여 있는데, 보통의 해양 동물과 달리 피부 각질에 치밀한 구조의 식물성 셀룰로오스와 유사하게 beta-1,4 구조로 (Brett, 2000) 되어 있다. 현재 식품으로 이용 외에 특별한 기능성 소재로의 개발이 되어 있지 않으므로 미더덕껍질은 전량 폐기물로 처리되어 바닷가 등에 그냥 버려져 환경오염의 문제로 대두되고 있다. 미더덕에 관한 연구는 스테롤함량 (Jo, 1978), 계절에 따른 영양 성분 조성의 변화 (Lee et al., 1995), 껍질로부터 glycosaminoglycan을 추출한 (Ahn et al., 2003) 예와 용혈성 항균펩티드에 대한 보고가 되어 있다 (Lee et al., 2001). 미색류 껍질로부터 추출한 콘드로이틴황산올 (Kim et al., 2004) 이용하여 기능성 화장품으로서의 가능성을 탐색하는 연구가 있으며, 미더덕으로부터 항산화활성과 암세포주에 대해 가지는 기본적인 항암활성과 세포독성 효과에 (Jung et al., 2006; Seo et al., 2006; Kim et al., 2005; Kim et al., 2006) 대한 연구가 있었다. 최근 들어 미더덕 껍질을 이용하여 골재생 효능을 가진 생활성막의 (Kim et al., 2005) 개발에 관한 이 연구는 껍질 자체의 성분을 이용한 생체적합성 효과를 연구한 것이다. 미더덕과 유사한 우렁χει이 껍질에 대한 연구에서 정제된

우렁χει이 껍질의 재생 셀룰로오스는 목재 펄프와 거의 유사한 50-60%의 셀룰로오스 함량 (건조표피를 기준)을 가졌으며, 중합도 (DPw)가 918, α -셀룰로오스가 97% (Wang et al., 2003) 정도인 것이 보고되었다. 셀룰로오스를 용해시킬 수 있는 용매에는 N,N-dimethylacetamide (DMAc)/LiCl 용매계 (Jang and Ko, 1996), dimethylformamide와 N₂O₄ 혼합용매계를 이용하는 방법 등 시도된 여러 가지 아민옥사이드 중에서 셀룰로오스 용매로 가장 바람직한 것이 N-methylmorpholine N-oxide (NMMO) (Kim et al., 1998; Hong et al., 1993; Moon et al., 1997)이다. NMMO의 셀룰로오스 용액으로부터 방사된 섬유가 각광을 받는 근본적인 이유는 인체에 대한 무독성, 생분해성, 회수 및 재사용 등의 환경적인 면에서의 장점과 강도가 높고 특히 습윤강도가 높고, wash 및 wear성이 우수한 점 등이 있기 때문이다.

본 연구에서는 미더덕 껍질을 정제하여 분말로 제조한 후 NMMO/H₂O (87/13 wt%) 용매계를 사용하여 미더덕 껍질의 재생 셀룰로오스 필름과 동일한 방법으로 목재 펄프의 재생 셀룰로오스 필름을 제조하여 기본 물성과 미세구조 등을 비교 분석하였다.

재료 및 방법

재료의 구입 및 전처리

미더덕 껍질의 셀룰로오스 성분의 추출은 미더덕의 내용물을 제거한 후 껍질을 Washing → Drying → Grinding → Acid treatment → Alkali treatment → Bleaching → Washing → Drying

*Corresponding author: hlb@pusan.ac.kr

의 펄프용 크라프트 공정을 적용하여 건본을 제조하여 확인하였고, 실험에 사용한 미립자의 분말은 (주)위드윈으로부터 공장규모의 작업으로 제조한 것을 제공받아 사용하였다. 목재 펄프 셀룰로오스 (DPw=2770, α -cellulose 함량은 97%)와 셀룰로오스용 용매 [NMMO/H₂O (87/13 wt%)]는 고체상으로 (주)효성으로부터 제공 받아 사용하였다. 산화방지제인 n-propyl gallate는 Sigma사로부터 구입하였다. LiCl은 100°C에서 24시간 진공건조한 후 사용하였고, DMAC, n-heptane, CCl₄ 등 기타 시약은 1급을 그대로 사용하였다.

필름 제조

미더덕 껍질과 목재 펄프 셀룰로오스 분말을 용매인 NMMO/H₂O에 대한 무게비로 각각 4.8% (wt)을 정확히 평량하고 산화방지제인 n-propyl gallate 0.5% (wt)를 첨가하여 믹서기에서 충분히 혼합한 후 온도 조절장치와 기계적 교반장치 및 콘텐서를 부착한 반응기에 혼합물을 넣고 서서히 온도를 올리면서 110°C에서 1시간 처리하여 완전히 용해시킨다. 분말이 용해하여 투명한 용액으로 변화했을 때 탈포 및 필터링을 한 후 미리 제작해둔 두꺼운 유리의 가장자리 부분을 테두리를 하여 턱을 가진 유리판에 용액을 붓고 필름 제조용 바인더를 사용하여 한쪽 방향으로 밀어서 일정한 두께의 필름을 제조하였다. 제조된 필름은 증류수, 20% NMMO수용액, 40% NMMO수용액 등 각각의 용매에 24시간 침지시킨 후 유리판으로부터 필름을 제거하고 충분히 수세하여 상온에서 자연 건조 하여 필름을 제조 하였다.

물성분석

고유점도 측정은 제조한 미더덕 껍질의 필름을 (9%) LiCl/DMAC 용매계에 0.5 g/L의 농도가 되도록 용해시키고, 농도를 변화 시켜가면서 각 농도의 용액을 Ubbelohde 점도계를 이용하여 25°C의 항온수조에서 유하시간을 측정하여 상대점도를 구하고 이 값을 계산에 의하여 비점도, 환원점도, 고유점도 값으로 변환하고 용액의 농도와 플롯으로부터 고유점도 (Intrinsic viscosity [η])를 구하였다. 무게평균분자량 (M_w)을 구하기 위하여 Mark-Houwink식 ([η]=KM_w^a)을 사용하였으며, 용매와 해당고분자의 고유상수 값인 K= 1.278×10⁻⁴와 a=1.19의 값으로 식 (1)을 사용하여 고유점도로부터 무게평균분자량을 구하였다.

$$[\eta] = (1.278 \times 10^{-4}) \times M_w^{1.19} \quad (1)$$

흡수율은 팽윤시키기 전에 시료무게 (W₁)를 측정하고 증류수에 24시간 팽윤시킨 다음 과잉의 수분을 흡습지로 제거한 후 시료 무게 (W₂)를 측정하여 식 (2)을 사용하여 흡수율을 구하였다. 실험은 5회를 실시하고, 그 평균을 계산하여 평균 흡수율을 구하였다.

$$\text{흡수율 (\%)} = (W_2 - W_1) / W_1 \times 100 \quad (2)$$

섬유의 밀도를 측정하기 위하여 사염화탄소 (CCl₄)와 헵탄

(n-heptane)의 혼합용액을 제조하고 밀도구배관을 설치하여 측정하였으며, 측정온도는 25°C이었다. 흡수율은 시료를 표준상태의 무게를 측정한 후 100°C 진공 건조기에서 일정한 중량이 된 시료의 무게를 측정하여 식 (3)으로부터 흡수율을 계산하여 얻었다.

$$\text{흡수율 (\%)} = (A - B) / A \times 100 \quad (3)$$

여기서 A는 표준상태에서의 시료 무게이고 B는 건조 후의 시료 무게이다.

특성분석

X-선 회절분석은 Rigaku III diffractometer (Rigaku Corp., Japan)를 사용하여 CuK α -1 radiation에서 가속전압 40 kV, 전류 30 mA로 하여 반사법으로 측정하였다. 적외선분광분석은 FT-IR Microscopy System (Spectrum GX)을 사용하여 500-4,000 cm⁻¹ 범위에서 측정하였다. 역학적 특성은 United "UTM" (SSTM-1)에서 load cell 5 kg을 사용하여 측정하였다. 시험편의 크기는 길이 4 cm, 폭 0.5 cm, 두께는 0.02-0.03 mm, 파지거리 2 cm, 인장 속도 5 mm/min, 측정온도 25°C로 하였다. 습윤시의 인장 특성은 시험편을 20°C의 증류수에 24시간 침지하여 과잉의 수분은 흡습지로 흡습한 후 측정하였다. 주사전자현미경 (Scanning Electron Microscope, SEM) (HITACHI S3500N)을 사용하여 20 KV의 가속전압을 가하면서 필름의 단면을 관찰하였다.

결과 및 고찰

미더덕 껍질로부터 정제한 셀룰로오스의 수율

분쇄된 미더덕 껍질로부터 무기염 및 불순물을 제거하기 위하여 저농도의 산 (0.5-1 wt% H₂SO₄)을 이용하여 170-180°C에서 2시간 처리 후 10-15 wt%의 NaOH 수용액으로 150-170°C로 2-3시간 처리하였다. 순도의 α -셀룰로오스를 제조하기 위하여 표백제인 차아염소산나트륨 2.5 wt% 농도로 하여 70-80°C에서 1시간 처리하고 수세 및 건조하여 94%의 α -셀룰로오스를 얻었으며 각 정제단계에서 수율을 나타내었다 (Table 1).

Table 1. The extract yield of tunicate *Styela clava* cellulose. Yield A is based on crude tunicate *Styela clava*. Yield B is based on previous stages

Process	Yield A (%)	Yield B (%)
Acid treated	82.14-83.55	-
Alkali treated	34.14-46.55	41.56-55.71
Bleaching	31.47-43.25	92.17-92.91

미더덕 껍질 용액의 특성

NMMO는 높은 점도를 가지며, 그 자체가 결정구조 형태를 하고 있다. N-O 결합의 큰 극성 때문에 친수성이 크고, 물에 대한 용해도가 높아 완전 혼합이 가능하고, 흡습성이 강하며,

수소 결합이 크다. 셀룰로오스의 용해에는 주로 1수화물의 NMMO를 사용하는데, 높은 용점은 셀룰로오스에 대한 용해성을 좋게 하지만 고온이므로 용해와 동시에 열분해가 일어나기 쉽고 폭발의 위험성이 있다. 2수화물 이상의 경우는 물 분자의 수소결합에 의해 용매로의 기능을 잃어버린다. 셀룰로오스의 용해에 대한 최근의 해석으로는 NMMO가 셀룰로오스의 수소결합 네트워크를 무너뜨리고 고분자와 용매 사이에 새로운 수소결합을 형성함으로써 용매착체 (complex)를 만드는 역할을 하는 것으로 되고 있다. 용매계에서 N-O결합의 산소는 1수화물에서 물 또는 알코올 등 수산기를 가지는 물질과 한개 또는 두개의 수소결합을 형성할 수 있다. 마찬가지로 셀룰로오스 중의 수산기와 수소결합이 일어남으로써 셀룰로오스가 용해할 수 있게 된다. 동시에 존재하는 물과 셀룰로오스는 경쟁적으로 용매와 수소결합을 형성하는데 셀룰로오스가 물보다 더 쉽게 수소결합을 일으킨다. 미더덕 껍질 재생셀룰로오스의 경우 농도가 2% 이하일 때와 8% 이상일 때 필름 형성이 불가능하고, 목재 펄프 셀룰로오스의 경우 4% 이하일 때와 10% 이상일 때 필름의 형성이 불가능 하였다. Table 2에는 6% (wt)의 미더덕 껍질 및 목재 펄프의 재생 셀룰로오스 필름 및 섬유를 (9%) LiCl/DMAc 용액으로부터 구한 고유점도와 Mark-Houwink식으로 계산한 중량 평균 분자량, 밀도구배관을 사용하여 구한 섬유밀도, 필름의 중량으로부터 측정된 함수율, 흡수율을 나타내었다.

Table 2. Characterization of films and fibers made from tunicate *Styela clava* and wood pulp cellulose

	<i>Styela clava</i>	Wood pulp cellulose
Intrinsic viscosity [η]	6.35	6.80
Molecular weight (Mw)	423,600	448,800
Fiber density (g/cm ³)	1.50	1.48
Moisture regain (%)	10.2	8.0
Water absorption (%)	365	116

고유점도 및 무게평균분자량

미더덕 껍질의 분말을 용해하여 제조한 재생 셀룰로오스 필름을 9% LiCl/DMAc를 용매로 용해시킨 후 상대점도를 구하고 이 값으로부터 비점도 (η_r), 환원점도 (η_{red}), 고유점도 (η_{inh})를 계산하여 Table 3에 나타내었고, 환원점도와 고유점도를 농도값에 대한 그래프를 작성하고 농도 값을 0으로 외삽하여 고유점도 (intrinsic viscosity [η]) 를 구하였다. NMMO에 용해된 미더덕 껍질 분말의 재생 셀룰로오스 필름의 고유점도는 6.35로 나타났으며, 동일한 조건으로 측정된 목재 펄프 셀룰로오스 분말은 고유점도가 6.8을 나타내었다 (Fig. 1). 미

Table 3. The solution viscosity of tunicate *Styela clava* film

Concentration (g/dL)	η_r	η_{sp}	η_{red}	η_{inh}
0.05	1.35878	0.35878	7.1756	6.1318
0.1	1.7863	0.7863	7.863	5.8015
0.2	2.9292	1.9292	9.646	5.3737
0.275	3.9924	2.9924	10.8815	5.0341

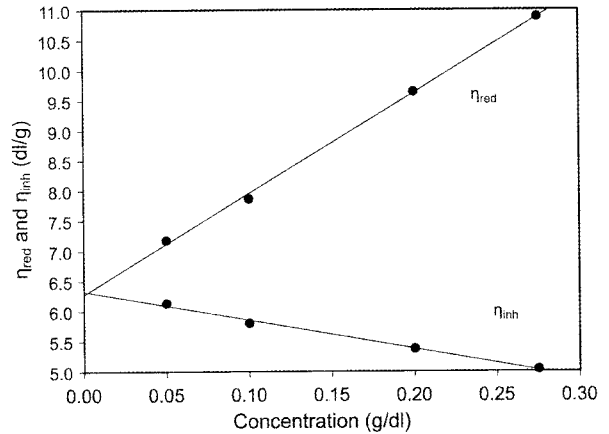


Fig. 1. Determination of intrinsic viscosity in dilute solutions of the tunicate *Styela clava*.

더덕의 껍질로부터 제조한 재생 셀룰로오스 필름의 무게평균 분자량은 Mark-Houwink 식 (1)을 사용하여 계산한 결과 423,600로 계산되었다.

흡수율

NMMO/H₂O 용매계를 사용하여 제조한 미더덕 껍질의 재생 셀룰로오스 필름과 목재 펄프 셀룰로오스 필름의 흡수율을 식 (6)에 의해 계산한 값을 나타내었다 (Table 4). 미더덕 껍질 필름의 흡수율 시험결과 각각 5개 시료의 5회 평균값이 365%로 나타내었고, 목재 펄프 셀룰로오스 필름의 경우 각각 5개 시료의 5회 평균값이 116%의 평균도 값이 나타났다. 흡수율에 있어서 미더덕 껍질의 재생 셀룰로오스 필름은 자체 중량에 대하여 3.6배에 해당하는 많은 량의 수분을 흡수할 수 있으므로 고흡수성의 생체재료로서 활용이 가능할 것으로 기대된다.

Table 4. The water absorption of the tunicate *Styela clava* film (SCT) and wood pulp cellulose (WPC) film

Specimen	Water absorption (%)					Average
	1	2	3	4	5	
SCT film	350	360	365	380	370	365
WPC film	120	115	120	125	100	116

X-선 회절 분석

천연 셀룰로오스의 X-선 회절에 의한 목재 펄프의 경우 셀룰로오스 I은 2 θ =14.6°와 16.4°에서 각각 (101)면과 (10 $\bar{1}$)면의 피크가 doublet으로 나타나고 22.6°에는 (002)면의 피크가 singlet으로 강하게 나타난다. 셀룰로오스 II의 구조는 비스코스 레이온의 경우 2 θ =12°에서 (101)면의 singlet피크가 20°와 21.7°에서 각각 (10 $\bar{1}$)면과 (002)면의 피크가 doublet으로 나타나는 것으로 알려져 있다 (Hans, 1993). Fig. 2는 미더덕 껍질을 정제하여 제조한 분말과 목재 펄프 셀룰로오스 분말의 X-선 회절을 나타낸 것이다. 펄프 셀룰로오스의 경우 2 θ =14.6°와 16.4°에 doublet으로 22.4°에는 singlet의 회절을 나타내었고, 미더덕 껍질의 분말은 2 θ =14.6°와 16.5°에 뚜렷한 singlet으로

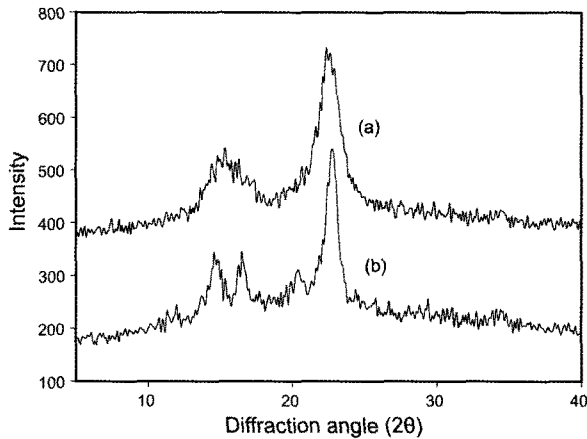


Fig. 2. X-ray diffractograms of wood pulp cellulose powder (a) and tunicate *Styela clava* powder (b).

22.8°에는 (002)면의 강한 singlet 피크가 나타났다. 두 시료가 셀룰로오스 I의 구조를 나타내고 있거나 미더덕 분말의 경우 단백질 제거를 목적으로 알칼리 및 표백처리에 의해 미세구조의 변화로 인하여 14.6°와 16.5°의 (101)면과 (10 $\bar{1}$)면의 피크가 각각 singlet 피크로 분리되어 나타난 것으로 생각된다. 미더덕 껍질 및 목재 펄프의 재생 셀룰로오스 필름의 응고욕에서 NMMO의 농도변화에 따른 필름의 결정구조변화를 X-선 회절시험으로 나타낸 것이다 (Fig. 3). 미더덕 껍질 필름의 경우 응고욕 중의 NMMO의 농도증가에 따라 비결정이 증가하는 것은 시료가 용해 후 용액내의 용매와 응고욕 중의 용매인 물과의 교환이 NMMO의 존재로 인하여 매우 완만하게 되어 비결정화가 증가하게 되었다. 목재 펄프의 경우 분말상태의 미세구조의 결정부분이 용해 후에도 결정구조를 유지하면서 용매의 교환이 신속하게 일어나서 비결정화와 더불어 셀룰로오스의 결정구조가 변화된 것으로 생각된다.

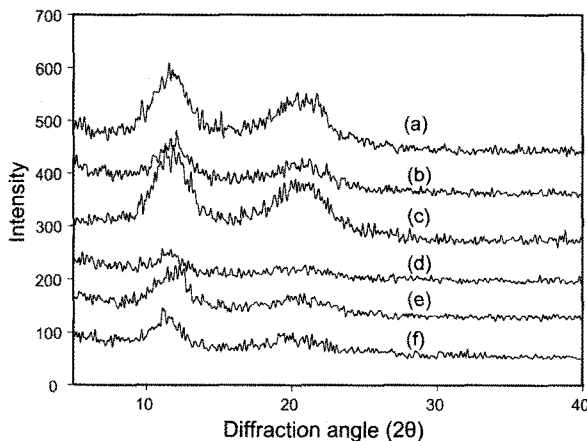


Fig. 3. X-ray diffractograms of wood pulp cellulose films and tunicate *Styela clava* films prepared with various coagulation condition. (a) wpc 40% NMMO, (b) wpc 20% NMMO, (c) wpc pure water, (d) sct 40% NMMO, (e) sct 20% NMMO, (f) sct pure water.

FT-IR

미더덕 껍질을 정제한 분말과 목재 펄프 셀룰로오스 분말의 IR스펙트럼을 Fig. 4에 나타내었다. 일반적으로 천연 셀룰로오스의 경우 1,250-1,450 cm^{-1} 영역에서 5개의 피크 분리가 나타나고, 1,000-1,200 cm^{-1} 영역에서 4개의 피크로 분리된다. 목재 펄프 셀룰로오스는 Cell I의 결정구조를 나타내며 893 cm^{-1} 에 CH의 변형에 의한 진동, 1,430 cm^{-1} 에 CH_2 대칭성 굽힘 진동, 2,900 cm^{-1} 에 CH의 신축진동, 3,400 cm^{-1} 에 OH의 신축진동 등의 대표적인 적외선 흡수 스펙트럼을 나타낸다. 두 분말 시료의 적외선 흡수 스펙트럼은 893 cm^{-1} 와 1,430 cm^{-1} 에 CH의 변형에 의한 진동 및 CH_2 의 대칭성 굽힘진동, 2,900 cm^{-1} 와 3,400 cm^{-1} 에 CH의 신축진동 및 OH의 신축진동, 또한 1,000-1,200 cm^{-1} 영역에서는 4개의 피크분리와 1,250-1,450 cm^{-1} 영역에서 5개의 피크 분리가 나타나므로 두 분말시료는 모두 Cell I의 결정구조를 가진 셀룰로오스의 화학적 조성을 가진 성분임에 틀림없다. 또한 적외선 흡수 스펙트럼의 특성 피크의 모양과 강도가 모든 파장에서 일치하므로 미더덕껍질에서 추출한 세포벽 물질이 목재 펄프 셀룰로오스와 동일한 화학적 성분으로 되어 있는 것임을 확인할 수 있었다.

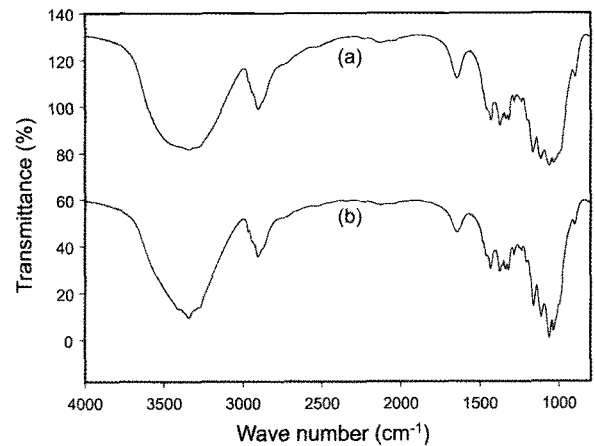


Fig. 4. FT-IR spectra of tunicate *Styela clava* powder (a) and wood pulp cellulose powder (b).

기계적 성질

시료의 농도를 4-8% (wt)로 변화시키고 응고욕의 조성을 변화시켜 제조한 미더덕 껍질의 재생 셀룰로오스 필름과 목재 펄프의 재생 셀룰로오스 필름의 건식 및 습식상태의 질단 강도 및 신도를 Table 5에 나타내었다. 미연신 필름의 기계적 성질에 영향을 주는 요소로는 시료의 분자량 및 농도, 용해과정에서 조건 즉, 용해온도와 시간에 따른 중합도의 감소 정도와 응고욕의 종류 및 조성 등이다. 시료의 농도가 높을수록 용매에 의한 분해 후 잔류 중합도의 감소가 적으므로 강도를 높게 유지할 수 있고 응고욕의 분자량이 적을수록 물질전달 속도가 빨라진다. 건식상태의 강도는 응고욕을 순수한 물을 사용한 것 보다 용매인 NMMO수용액을 사용했을 때 약간

Table 5. Mechanical properties of wood pulp cellulose films and tunicate *Styela clava* films. WPC, wood pulp cellulose film; SCT, *Styela clava* tunics film. 4%-6%-8%, sample weight concentration. w-20-40, coagulation solution (w-pure water, 20%-40% NMMO solution)

Sample code	Tensile strength (Mpa)		Elongation (%)	
	Dry	Wet	Dry	Wet
WPC-4%-w	42.12	18.57	5.73	10.8
WPC-4%-20	46.01	21.95	5.55	13.18
WPC-4%-40	51.66	18.79	5.21	13.41
WPC-6%-w	47.98	14.47	6.12	22.68
WPC-6%-20	58.49	20.89	8.57	20.5
WPC-6%-40	57.94	13.92	5.54	21.66
WPC-8%-w	50.28	35.48	15	25.21
WPC-8%-20	54.85	20.46	10.07	29.34
WPC-8%-40	61.51	26.39	10.5	22.64
SCT-4%-w	40.35	15.49	7.05	12.6
SCT-4%-20	43.8	21.26	5.63	11.98
SCT-4%-40	45.89	20.3	4.51	13.19
SCT-6%-w	45.68	23.49	9.98	15.85
SCT-6%-20	67.12	39.11	10.87	21.75
SCT-6%-40	49.24	40.16	9.89	19.05
SCT-8%-w	46.43	39.66	7.41	12.23
SCT-8%-20	47.78	32.44	5.66	15.49
SCT-8%-40	51.07	20.76	6.46	19.04

증가하는 경향을 나타내었고 시료의 농도와 응고속 중의 용매의 농도와 상관관계가 있는 것으로 생각된다. 미더덕 껍질의 필름은 시료의 농도를 6% (wt)와 응고속의 NMMO수용액을 20%로 했을 때 높은 강도를 나타내었다. 이것은 시료의 농도와 응고속 중에 존재하는 분자들의 크기에 따라 응고시 용매의 교환속도가 달라서 필름의 내부구조의 배향도 및 결정화도에 영향을 미치는 것으로 생각된다. 확산계수도 응고액의 분자량이 크게 의존하며 분자량이 클수록 확산속도는 낮아진다 (Liu et al., 1990). 각 조건에 따른 필름의 미세구조가 다른 이유는 응고속 중에 있는 NMMO 용매의 분자량이 순수한 물에 비하여 매우 크므로 응고속의 필름 내부로의 확산속도와 셀룰로오스 필름속에 있던 용매가 필름으로부터 응고속 쪽으로의 확산하고자 하는 확산속도의 차이에 영향을 받기 때문이다. 인장이 없는 경우 응고속을 순수한 물로 했을 때 강도가 약한 것은 필름의 미세구조가 셀룰로오스 필름 속에 있던 용매가 분자량 차이로 인하여 응고속 중으로 빠른 속도로 확산하고 동시에 응고속 중의 순수한 물은 필름 내부로 빠른 확산이 일어나므로 필름의 공극율이 크게 되기 때문이다. 신도는 절단강도와는 대조적으로 동일한 시료의 농도에서 단지 응고속 중의 용매의 농도만 변화시켰을 때는 신도값의 차이는 거의 없으나 시료의 농도와 응고속 중의 용매 농도와의 상호 조합에는 신도 변화에 밀접한 관련이 있는 것으로 생각된다. 응고속이 순수한 물일 때 건조상태의 신도값이 높게 나타난 것은 셀룰로오스 용액과 순수한 물인 응고액간의 농도차가 크기 때문에 응고속도가 빠르므로 분자쇄의 배향이 되지 못하기 때문이라 생각된다. 습식상태에서의 신도는 8% (wt) 시료

농도에 20% NMMO수용액을 응고속으로 제조한 목재 펄프 셀룰로오스 필름을 제외하고 응고속의 NMMO의 농도에 관계 없이 시료의 농도에만 의존하며 같은 농도의 시료에서는 목재 펄프 셀룰로오스 필름이 큰 신도값을 가진다. 이것은 미더덕 껍질의 셀룰로오스 필름이 비결정화가 크게 되어 높은 흡수율을 나타내는 것과 관계가 있는 것으로 생각된다.

미세구조 특성

일반적으로 인장이 없는 필름의 경우 응고과정에서 배향이 형성되지 않으므로 비교적 공극이 많은 구조를 가진다. 미더덕 껍질의 셀룰로오스 필름과 목재 펄프 셀룰로오스 필름을 액체질소에 급냉시켜 파단한 후 주사 전자 현미경으로 20 KV의 가속전압을 가하면서 파단면의 형태학적 특성을 관찰하였다 (Fig. 5). 시료의 농도를 6% (wt)로 하고 응고속을 순수한 물과 40% NMMO수용액으로 하여 응고시킨 필름의 단면을 나타낸 것이다. 목재 펄프 셀룰로오스 필름의 경우 조밀한 층상의 내부구조를 나타내며 미더덕 껍질의 셀룰로오스 필름의 경우 다공성의 스폰지 형태의 내부구조를 나타내었다. 두 시료의 X선 회절 및 적외선 분광 분석을 통하여 나타난 미세구조의 차이와 관련하여 목재 펄프 필름의 경우 미더덕 껍질의 필름에 비하여 상대적으로 높은 결정화도를 유지하고 있고, 응고과정에서 순수한 물을 응고속으로 하였을 때가 용매와 응고속의 확산속도가 빨라서 공극이 더 적은 치밀한 구조를 나타내었다. 한편, 40% NMMO수용액을 응고속으로 하였을 때에는 필름의 내부에서 응고속으로 또는 응고속 중에서 필름 내부로의 상호간의 농도차이가 적어서 순수한 물을 응고속으로 사용한 것보다 확산속도가 느려져 응고가 완만하게 이루어 지므로 필름의 내부에 다소의 공극을 형성하는 것으로 생각된다. 미더덕 껍질의 필름은 X-선 회절에 나타난 것과 같이 시료가 용해 후 비결정화 되었기 때문에 응고과정에서

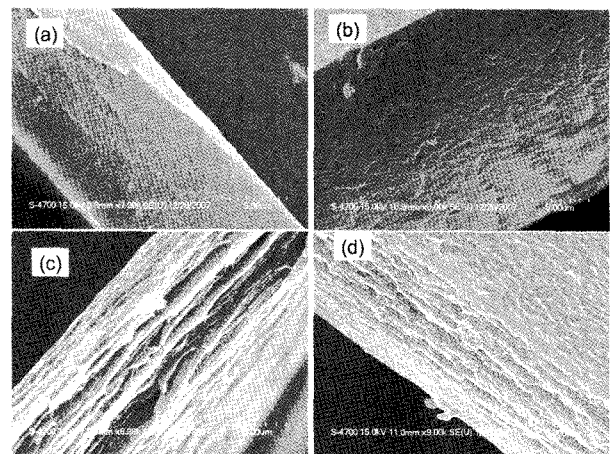


Fig. 5. SEM photographs of cross-section pulp films and tunicate *Styela clava* film made by different coagulation condition. (a) WPC film in pure water coagulator, (b) WPC film in 40% MMMO coagulator, (c) SCT film in pure water coagulator, (d) SCT film in 40% MMMO coagulator.

용매와 물의 확산속도가 더욱 빨라져서 다공성의 스폰지 형태를 만든 것으로 생각된다. 응고율이 40% NMMO 수용액일 때는 같은 이유로 다소 확산속도가 늦어져 응고율으로 물을 사용한 것보다 약간 조밀한 스폰지 구조를 나타낸 것이라 생각된다. 이러한 내부구조로 인하여 미더덕 껍질의 셀룰로오스 필름의 흡수율이 목재 펄프 필름 보다 훨씬 높은 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

- Ahn, S.H., S.H. Jung and B.D. Choi. 2003. Extraction of glycosaminoglycans from *Styela clava* tunic. Kor. J. Biotechnol. Bioeng., 18, 180-185.
- Brett, C.T. 2000. Cellulose microfibrils in plants: Biosynthesis, deposition, and integration into the cell wall. Int. Rev. Cytol., 199, 161-199.
- Hans, A.K. 2004. Cellulose, Structure, Accessibility and Reactivity. In: Polymer Monographs. Vol. 11. Malcolm B.H. ed. Gordon and Breach Science Publishers. Switzerland, 64-103.
- Hong, Y.K., S.M. Jo and W.S. Lee. 1993. Effect of air-gap distances on properties of cellulose fiber spun. J. Kor. Soc. Dyers Finishers, 5, 49-53.
- Jang, J.H. and S.W. Ko. 1996. Spinning of cellulose fibers from DMAc/LiCl solvent solution of cellulose and their properties. J. Kor. Fiber Soc., 33, 1051-1056.
- Jo, Y.G. 1978. The sterol composition of *Styela clava*. J. Kor. Fish. Soc., 11, 97-101.
- Jung, E.S., J.Y. Kim, E.J. Park, H.R. Park and S.C. Lee. 2006. Cytotoxic effect of extracts from *Styela clava* against human cancer cell lines. J. Kor. Soc. Food Sci. Nutr., 35, 823-827.
- Kim, Y.R., S.H. Ahn, B.D. Choi and T.S. Jung. 2004. In vitro examination of chondroitin sulfates extracted Midduck as a cosmetic material. J. Kor. Soc. Food Sci. Nutr., 35, 646-652.
- Kim, J.J., S.J. Kim and S.C. Lee. 2005. Antioxidant and anticancer activities of extracts from *Styela plicata*. J. Kor. Soc. Food Sci. Nutr., 34, 937-941.
- Kim, J.J., S.J. Kim and S.C. Lee. 2006. Antioxidant and anticancer activities of extracts from *Styela clava* according to the processing methods and solvents. J. Kor. Soc. Food Sci. Nutr., 35, 278-283.
- Kim, S.M., J.H. Lee, J.A. Jo, S.C. Lee and S.K. Lee. 2005. Development of a bioactive cellulose membrane from sea squirt skin for bone regeneration - a preliminary research. J. Kor. Oral Maxillofac. Surg., 31, 440-453.
- Kim, D.B., W.S. Lee and H.J. Kang. 1998. The effects of thermal degradation of cellulose/NMMO dope on the physical properties of cellulose fibers. Polymer, 22, 770-778.
- Lee, I.H., C. Zhao, T. Nguyen, L. Menzel, A.J. Waring, M.A. Sherman and R.I. Lehrer. 2001. Clavaspilin, an antibacterial and haemolytic peptide from *Styela clava*. J. Pept. Res., 58, 445-456.
- Lee, K.H., C.S. Park, B.I. Hong, B.C. Jung, H.S. Cho and Y.G. Jea. 1995. Seasonal variations of nutrients in warty sea squirt (*Styela clava*). J. Kor. Soc. Food Nutr., 24, 268-273.
- Liu, C.K., J.A. Cuculo and B. Smith. 1990. Diffusion competition between solvent and nonsolvent during the coagulation process of cellulose/ammonia/ammonium thiocyanate fiber spinning system. J. Polym. Sci: Polym. Phys. Ed., 28, 449-465.
- Moon, B.H., S.K. Kim, T.W. Son and Y.S. Oh. 1997. Study on the preparation and properties of regenerated cellulose fiber from MMNO/Water/Cellulose. J. Kor. Fiber Soc., 34, 477-488.
- Seo, B.Y., E.S. Jung, J.Y. Kim, H.R. Park, S.C. Lee and E.J. Park. 2006. Effect of acetone extract from *Styela clava* on oxidative DNA damage and anticancer activity. J. Kor. Soc. Appl. Biol. Chem., 49, 227-232.
- Wang, Y.S., W.M. Koo and H.D. Kim. 2003. Preparation and properties of new regenerated cellulose fibers. Text. Res. J., 73, 998-1004.

2008년 4월 18일 접수

2008년 8월 11일 수리