

미더덕 껍질과 PVA를 혼합한 재료로부터 제조한 복합섬유의 제법과 성질(I)

정영진[†] · 안병재 · 김홍성 · 최해욱 · 이언필 · 이재호 · 김한도¹ · 박수민¹ · 김성동²

부산대학교, 생명자원과학대학, 바이오소재전공, ¹공과대학, 유기소재시스템공학과
²건국대학교 공과대학 섬유공학과

Preparation and Properties of Regenerated Composite Fibers made from Styela Clava Tunics / PVA Blending(I)

Young Jin Jung[†], Byung Jae An, Hong Sung Kim, Hae Wook Choi,
Eon Pil Lee, Jae Ho Lee, Han Do Kim¹, Soo Min Park¹ and Sung Dong Kim²

Dept. of Biomaterials Engineering, College of Natural Resource & Life Science, Pusan
National University, Miryang, 627-706 Republic of Korea

¹Dept. of Organic materials system Engineering, Pusan National University, pusan 609-735 Korea

²Department of Textile Engineering, Konkuk University, Seoul, 143-701 Korea

(Received: January 17, 2008/Revised: March 6, 2008/Accepted: March 13, 2008)

Abstract— Regenerated composite fibers are prepared from solution(styela clava tunics /poly vinyl alcohol) using N-methylmorpholine-N-oxide(NMMO)/water(87/13)(wt/wt) as a solvent by dry-wet spinning. The chemical cellulose (94%, α -cellulose content) used for this study is extracted from styela clava tunics (SCT, Midduck), which are treated in chemical process and mechanical grinding. The structure and physical properties of regenerated composite fibers were investigated through IR-spectra, DSC, TGA and SEM. The optimal blend ratio of SCT/PVA for spinning solution was 70/30 and the total weight was 4% concentrations in NMMO/water solvent system. The fiber density, moisture contents and the degree of swelling were 1.5(g/cm³), 10.2(%) and 365(%), respectively. The crystallinity index of composite fibers are decreased as the PVA contents increased. Thermal decomposition of composite fibers took place in two stages at around 250°C and 550°C. The best thermal stability was obtained with 30% PVA contents.

Keywords: NMMO/water, chemical cellulose, styela clava, PVA, composite fibers

1. 서 론

셀룰로오스는 세포의 바깥구조를 지지하는 다당류로서 식물의 세포벽이나 몇몇 동물 및 박테리아에서 쉽게 얻을 수 있는 물질이다. 멧게(Ascidian) 및 미더덕(Styela Clava) 은 Sea squirt, Tunicate 등으로 불리우는 동물이면서 식물의 특성을 지니는 해양 생물로서 피부각질은 단단한 셀룰로오스로 덮혀있다. 미더덕은 유생기에는 전형적인 동물체로 뚜렷한 뼈대 구조를 지니고 이동하지만 적절한

부위에 부착하면 식물처럼 피부 각질에 셀룰로오스를 만들고 무척추 동물의 형태로 된다.

그 조성은 84%의 수분과 16%내외의 조지방 및 조회분으로 구성되어있고 지방산은 폴리엔산(polyenes), 포화산(saturates), 모노엔산(monoenes)의 순이다¹⁾.

미더덕에 관한 연구는 스테롤함량, 계절에 따른 영양성분 조성의 변화²⁾, carotenoprotein³⁾, 세포독성^{4,5)}, 황산화 및 항암효과^{6,7)}, 그리고 미더덕 껍질로부터 glycosaminoglycan의 추출⁸⁾, 콘드로이틴황산

[†]Corresponding author. Tel.: +82-55-350-5387; Fax.: +82-55-350-5389; e-mail: hlb@pusan.ac.kr

을 이용한 기능성 화장품 개발⁹⁾ 및 명계와 미더덕 껍질의 골재생 효능을 가진 생활성막의 개발에 관한 보고가 있었다¹⁰⁾. 미더덕은 피부 각질에 치밀한 구조의 섬유질로 이루어져 식물성 셀룰로오스와 유사하게 β -1,4 결합으로 되어있으며 미더덕과 유사한 우렁쟁이의 경우 건조표피를 기준으로 50~60%의 셀룰로오스 함량과 900~3500정도의 높은 중합도를 가진다.

셀룰로오스 분자쇄 사이에는 강한 수소결합이 존재하기 때문에 일반 용매에는 용해되지 않는다. 초기 펄프로부터 인견사를 제조하기 위하여 필요한 셀룰로오스 유도체인 크산테이트 에스테르는 셀룰로오스를 강알칼리로 처리한 후 이황화탄소와 반응시킴으로써 얻을 수 있으므로 그 알칼리 수용액으로부터 섬유나 필름을 제조할 수 있다¹¹⁾. 이황화탄소의 인체 독성과 환경오염으로부터 새로운 용매들이 개발되고 있으며 예를 들면 phosphoric acid 및 trifluoroacetic acid 또는 이들과 methyl chloride와의 혼합물 용매계를 이용하는 방법, dimethylformamide와 N_2O_4 혼합용매계를 이용하는 방법, Tencel 또는 Lyocell 섬유의 제조공정에 이용하고 있는 N-methylmorpholine N-oxide (NMMO)/H₂O 용매계를 이용하는 방법¹²⁻¹⁵⁾, N-methyl-2-pyrrolidone(NMP) 혹은 N,N-dimethylacetamide(DMAc)/LiCl 용매계를 이용하는 방법¹⁶⁾, 셀룰로오스를 urea와 반응시켜 cellulose carbamate를 형성시킨 후 NaOH 알칼리 수용액에 용해시키는 등 많은 방법들이 있다. 현재까지 개발된 셀룰로오스의 용매 중에서 N-methylmorpholine N-oxide(NMMO)는 우수한 용해성과 저 독성이라는 장점뿐만 아니라 분자량 감소가 적기 때문에 셀룰로오스 섬유 및 필름의 제조를 위한 용매로서 널리 사용되고 있다.

NMMO의 특징은 쌍극자 모멘트가 4.38mD의 강한 극성 N-O결합 때문에 친수성이 매우 큰 화합물이므로 물에 대한 용해도가 매우 높아 완전 혼합이 가능하고 수소결합 경향이 크다. N-O결합은 에너지가 풍부해 결합이 깨지면 222kJ/mol의 큰 에너지를 방출하며 3가지의 성질 즉, 강한 산화제로서 작용하며, 열적으로 불안정하고, 각종 촉매에 대해 민감하다. N-O결합의 극성이 크므로 수소결합 능력이 크고 N-O결합이 약하기 때문에 오늘날 셀룰로오스의 용매로 널리 쓰이고 있다.

우리나라의 남해안에서 주로 생산 되고 있는 미더덕은 내용물은 식품으로 사용 되고 있으나 껍질 부분은 전량 폐기물로 버려져 환경오염의 문제로 되고 있다.

본 연구에서는 폐기물로 처리되는 천연자원을 재활용하여 환경오염도 줄이고 새로운 재료의 개발을 위하여 미더덕 껍질로부터 추출한 화학 셀룰로오스 단독 또는 기계적 성질을 개선하고자 폴리비닐 알코올을 혼합한 복합섬유를 제조하고 그 물성을 비교 분석함으로써 생체재료 등의 가능성을 검토하고자 하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

미더덕 껍질 분말은 (주)위드원에서 목재 펄프용 크라프트 공정을 준용하여 제조한 것을 제공 받아 사용하였다. 목재 펄프 셀룰로오스 분말(DPw=2770, α -셀룰로오스 함량이 97%)과 셀룰로오스 용매(NMMO/H₂O)는 (주)효성으로부터 제공 받았으며, 폴리비닐알코올(Mw=70,000~100,000)과 산화방지제, n-propyl gallate는 1급 시약을 Aldrich사로부터 구입하여 사용하였다. LiCl은 100°C에서 24시간 진공건조한 후 사용하였고, DMAc, n-heptane, CCl₄ 등은 1급 시약을 그대로 사용하였다.

2.2 복합섬유의 제조

고체상의 NMMO/H₂O를 소정량 분쇄한 후 용매에 대한 혼합물의 중량이 4 wt(%)가 되고, 미더덕 껍질 분말과 폴리비닐알코올의 혼합 비율(wt/wt)이 10/0, 9/1, 8/2, 7/3, 6/4, 5/5 가 되도록 평량 하였다. 산화방지제 n-propyl gallate를 0.5wt(%)를 첨가하여 믹샤기에서 충분히 혼합한 후 온도 조절장치와 기계적 교반장치 및 콘덴서를 부착한 반응기에 혼합물을 넣고 서서히 온도를 올리면서 110°C에서 1시간 처리하여 완전히 용해시킨다. 분말이 완전히 용해하여 투명한 용액으로 변하였을 때 탈포 및 필터링을 하여 건·습식 방사용액으로 사용하였다. 용액의 온도를 110°C로 유지하면서 노즐의 직경 1.0mm, 길이가 30mm인 3구의 세라믹노즐을 콤프렛사의 압력을 이용하여 방사속도를 조정하고, 노즐로부터 공기층 간격(air-gap distance)을 10~30cm로 하고, 20°C 증류수를 응고욕으로 한 욕조에 침지하여 응고시킨 후 수세, 건조하여 실험에 사용하였다.

2.3 섬유물성측정 및 구조관찰

미더덕 껍질 재생 셀룰로오스 섬유의 고유점도는 (9%)LiCl/DMAc에 0.5g/l의 농도로부터 일정 농도로 변화 시키면서 각 농도의 용액을 Ubbelohde (Fisher사제)점도계를 사용하여 25°C 항온 수조에서

측정하여 각 농도에 대한 비점도 n_{sp} 의 값을 이용하여 식(1)로부터 시료의 고유점도($[\eta]$)를 구하였다. 중량 평균분자량은 고유점도 값으로부터 식(2)의 Mark-Houwink식을 사용하였다.

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} [n_{sp}/c] \quad (1)$$

$$[\eta] = (1.278 \times 10^{-4}) \times M_w^{1.19} \quad (2)$$

복합섬유의 밀도는 사염화탄소(CCl_4)와 헵탄(n-heptane)의 혼합용액을 제조하여 밀도구배관을 설치한 후 25°C에서 시료를 넣고, 밀도측정 볼로 검량선을 작성하여 이것으로부터 측정하였고, 수분율은 표준상태(RH=65%, 20°C)에서 24시간 처리 후 시료의 무게(A)를 측정하고, 100°C에서 진공 건조시킨 후 시료의 무게가 항량인 것을 건조 후 시료의 무게(B)로 하여 식(3)을 이용하였다.

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

미더덕 껍질 재생 셀룰로오스 필름과 목재 펄프 재생 셀룰로오스 필름의 팽윤도는 표준상태의 시료의 무게(W_1)를 측정하고 증류수에 24시간 침지한 후 과잉의 물을 필터 페이퍼(whatman 114)로 가볍게 흡착한 후 시료의 무게(W_2)를 측정하여 식(4)를 사용하여 계산하였다.

$$\text{Swelling degree (\%)} = (W_2 - W_1) / W_1 \times 100 \quad (4)$$

적외선 스펙트럼의 분석은 FT-IR(Perkin Elemer Spetrum GX, USA)을 사용하여 미세하게 분쇄한 파우더, 필름 및 섬유 등의 시료를 2mg과 KBr 100mg을 균일하게 혼합하여 KBr pellet을 만들어 0.3cm^{-1} 분해능으로 측정하였다.

2.4 열적특성 측정

시료의 열적 성질을 조사하기 위하여 시차주사열량계(DSC-50, Shimadzu, Japan)로서 5°C/min의 승온속도로 0-370°C까지 승온시켜 열적 특성을 조사하였고, 또한 열중량분석기(TGA, TGA-7, USA)를 사용하여 질소기류하에 시료 5mg을 취하여 5°C/min의 승온속도로 0°C-570°C 범위에서 시료의 중량감소 변화를 조사하였다.

2.5 표면관찰

미더덕 껍질로부터 추출한 화학셀룰로오스로 제조한 섬유와 폴리비닐알코올을 혼합한 복합섬유의 표면을 관찰하기 위하여 주사전자현미경(SEM, HITACH S3500N, JAPAN)을 20KV의 가속전압을 이용하여 섬유의 표면을 관찰 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 재생 셀룰로오스용액의 특성

NMMO의 백색 결정분말은 172°C에서 용융과 동시에 분해되는 물질로서 물과의 상호작용이 강해서 흡습성이 매우 높으며 흡습 정도에 따라 용융점이 감소한다. 셀룰로오스의 용해에는 주로 1수화물이 사용되는데 높은 용점은 용해성은 좋게 하지만 고온이므로 셀룰로오스의 용해와 동시에 열분해가 일어나기 쉽고 폭발의 위험성도 가지고 있다. 2수화물 이상의 경우에는 물 분자와 수소결합에 의해 NMMO의 -NO그룹이 포화되어 있어 용매로서의 기능을 잃어버린다. N-O결합은 에너지가 풍부해서 결합이 깨어지면 222kJ/mol의 큰 에너지를 방출한다. 이것으로부터 강한 산화제의 역할을 하며, 열적으로 불안정하고 N-O결합을 끊으려고 하는 각종 촉매에 대하여 매우 민감하다. 또한 N-O결합의 산소는 1수화물에서 물 또는 알코올 등 수산기를 가지는 물질과 한개 또는 두개의 수소결합을 형성할 수 있다. 마찬가지로 셀룰로오스 중의 수산기와 수소결합이 일어남으로써 용해할 수 있게 된다. 동시에 존재하는 물과 셀룰로오스는 경쟁적으로 NMMO와 수소결합을 형성하는데 물 보다 더 쉽게 수소결합을 일으킨다.

미더덕 껍질로부터 추출한 화학 셀룰로오스를 NMMO/H₂O용매계를 사용하여 110°C에서 60분간 처리하면 화학 셀룰로오스 함량이 6%(wt)까지는 완전히 용해시킬 수 있었으며, 비교시험용 목재 펄프셀룰로오스(DP_w = 2770)는 8%(wt)까지 용해시킬 수 있었다. 6%(wt)의 미더덕 껍질로부터 제조한 재생 셀룰로오스 섬유와 목재 펄프 셀룰로오스 섬유를 (9%)LiCl/DMAc용액으로 용해시킨 후 고유점도를 측정하고 Mark-Houwink식으로부터 계산한 중량 평균 분자량과 밀도구배관을 사용하여 구한 섬유밀도, 시료의 중량으로부터 측정된 수분율 및 필름으로 제조한 시료의 팽윤도를 Table 1에 나타내었다.

Table 1. The physical properties of styela clava tunics and wood pulp cellulose fibers or films

item	styela clava cellulose	pulp cellulose
Intrinsic viscosity([η])	6.35	6.8
Molecular weight(Mw)	423,600	448,800
Fiber density(g/cm ³)	1.50*, 1.49**	1.48
Moisture regain(%)	10.2	8.0
Swelling(%) (film sample)	365	116

* SCT=100%, ** SCT/PVA=70/30

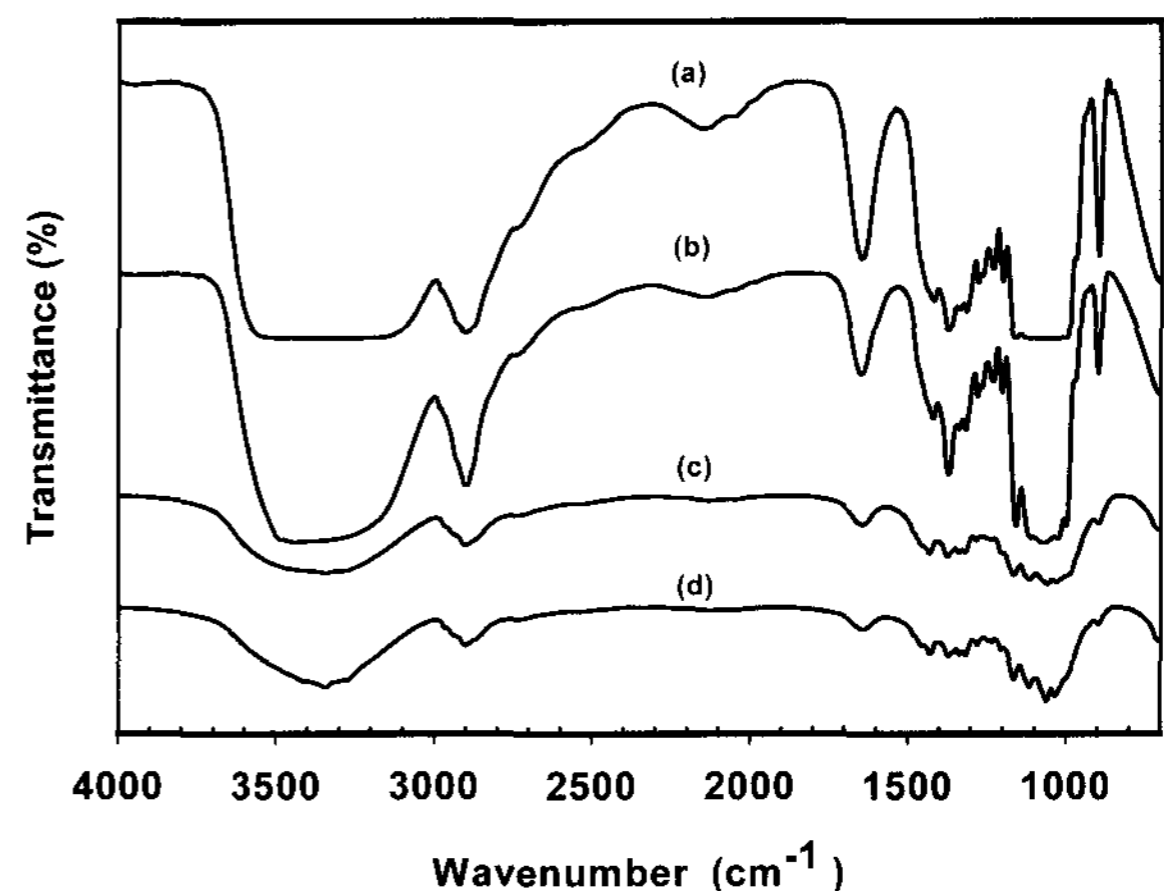
3.2 FT-IR 분석

일반적으로 천연 셀룰로오스의 경우 1250~1450cm⁻¹ 영역에서 5개의 피크 분리가 나타나고, 1000~1200cm⁻¹ 영역에서 4개의 피크로 분리된다. 한편 재생 셀룰로오스의 경우에는 1380cm⁻¹을 중심으로 완만하게 나타나고, 893cm⁻¹ 영역에서는 흡수강도가 강한 CH₂ Wagging 피크를 나타내는 스펙트럼의 형태를 보인다. 893cm⁻¹ 영역에서 흡수 피크의 강도가 증가하는 것은 머서화 과정에서 결정구조가 바뀌고 결정화도가 감소하였기 때문이다.

Fig. 1은 미더덕 껍질로부터 추출한 화학 셀룰로오스 분말과 목재 펄프 셀룰로오스 분말 및 NMMO/H₂O용매계를 사용하여 제조한 재생 셀룰로오스 필름의 IR 스펙트럼을 나타내었다. 두 분말 시료의 적외선 흡수 스펙트럼은 893cm⁻¹에 CH의 변형에 의한 진동, 1430cm⁻¹에 CH₂ 대칭성 굽힘진동, 2900cm⁻¹에 CH의 신축진동, 3400cm⁻¹에 OH의 신축진동, 1000~1200cm⁻¹ 영역에서 4개의 피크 등 두 시료는 목재 펄프 셀룰로오스를 나타내는 특성 피크의 모양과 강도가 모든 파장에서 일치하므로 미더덕껍질에서 추출한 세포벽 물질이 목재 펄프 셀룰로오스와 같은 화학적 성분으로 되어 있는 것임을 확인할 수 있었다. 두 시료의 필름에서는 893cm⁻¹의 강한 흡수 피크와 1430cm⁻¹ 피크의 감소 현상은 NMMO에 의한 용해과정에서 고분자의 미세구조가 Cellulose I의 구조로부터 Cellulose II의 구조 변경이 일어날 뿐만 아니라 결정화도의 감소가 일어났기 때문이라고 생각된다.

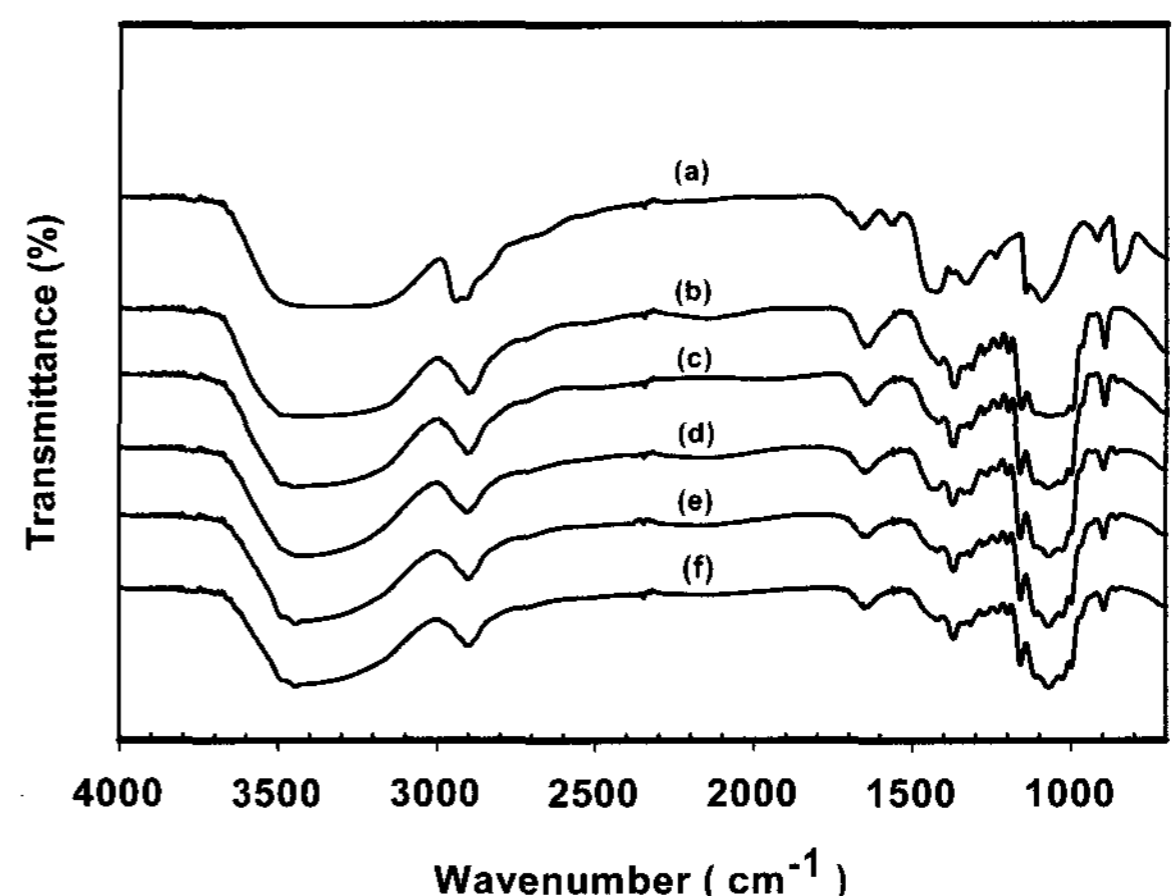
O'connor와 그의 동료들의 연구에 의하면¹⁷⁾ 1430cm⁻¹의 감소와 893cm⁻¹의 증가는 셀룰로오스의 비결정화를 나타낸다고 보고 하였다. Nelson과 O'connor는 셀룰로오스의 결정화도지수를 측정하는 방법으로 2900cm⁻¹와 1372cm⁻¹에서의 피크 면적을 구하고 그 값의 비(A_{1372cm⁻¹}/A_{2900cm⁻¹})로부터 IR crystallinity index를 제안 하였다.

Fig. 2를 상기 방법을 사용하여 구한 미더덕 껍질로부터 추출한 재생 셀룰로오스와 폴리비닐알코올을 혼합한 복합섬유의 결정화도 지수를 Table 2에 나타내었다.



(a) pulp cellulose film, (b) styela clava tunic film, (c) pulp cellulose powder, (d) styela clava tunics powder

Fig. 1. FT-IR spectra of styela clava tunics powder, wood pulp cellulose powder and films.



(a) PVA powder, (b) SCT/PVA=9/1, (c) SCT/PVA=8/2, (d) SCT/PVA=7/3, (e) SCT/PVA=6/4, (f) SCT/PVA=5/5

Fig. 2. FT-IR spectra of composite fibers made from styela clava tunics / polyvinylalcohol blending.

Table 2. The crystallinity index of composite fibers with the various composition

PVA content(%)	crystallinity index
10	0.667
20	0.634
30	0.652
40	0.615
50	0.613

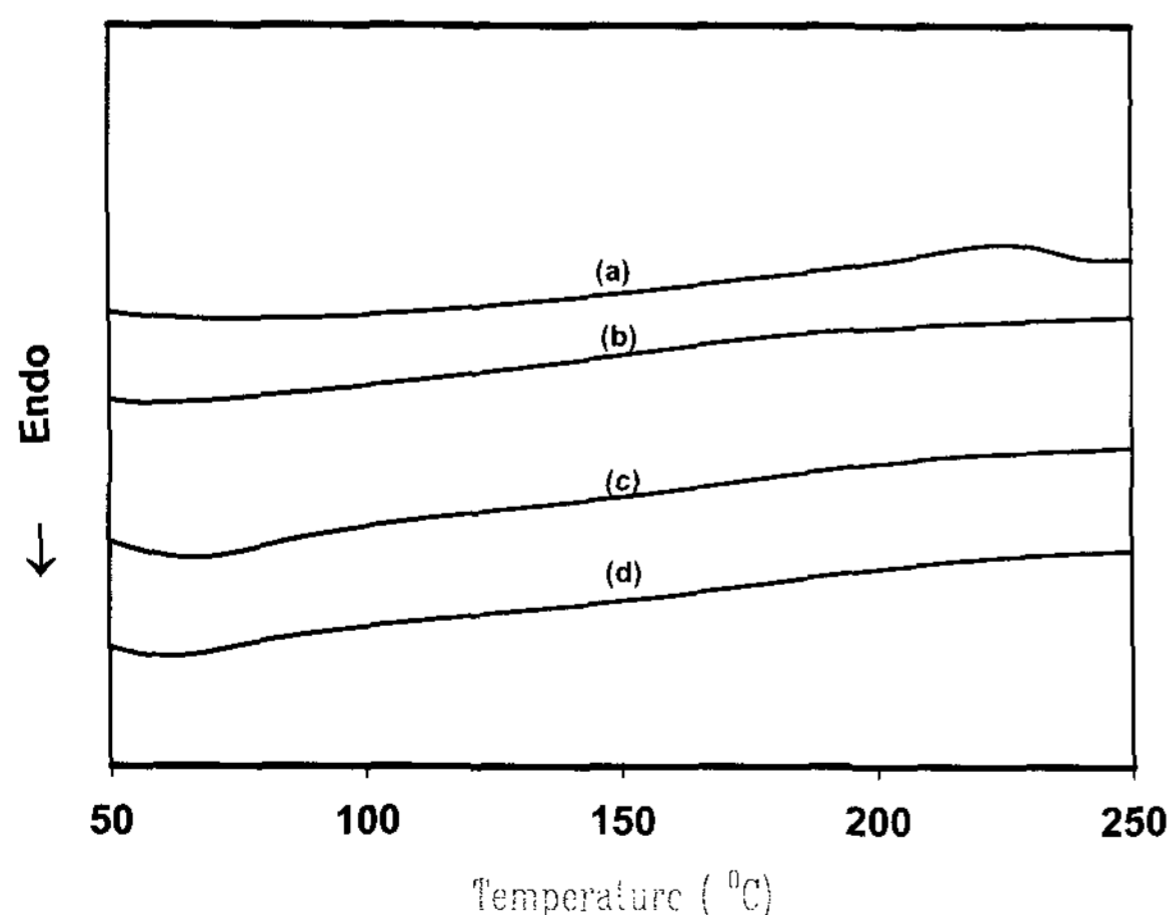
3.3 DSC 분석

셀룰로오스를 250°C까지 가열할 경우 어떠한 상전이 현상도 관측할 수 없으므로 DSC 곡선은 평평한 선으로 된다. 이것은 셀룰로오스 주쇄의 자유로운 분자운동이 강력한 분자 간 수소결합에 의해서 제한을 받기 때문에 용해되지 않고 분해가 일어나기 때문이다. 따라서 셀룰로오스와 같은 다당계의 천연고분자들은 유리전이온도를 나타내지 않는다.

Fig. 3은 미더덕 껍질로부터 추출한 화학 셀룰로오스와 폴리비닐알코올을 혼합한 미연신복합섬유의 DSC 곡선을 나타내었다. 100°C부근에 나타나는 흡열피크는 섬유에 부착된 수분의 증발에 의한 것이고, 혼합비율이 50%인 시료(a)의 230°C부근에서 나타나는 약한 흡열 피크는 두 고분자의 혼합에 의한 새로운 상(phase)이 형성되어서 나타나기 시작하는 전이(transition)에 해당하는 피크라고 생각된다.

3.4 TG 분석

폴리비닐알코올의 열분해 온도는 240°C¹⁸⁾이고 셀룰로오스의 경우 열분해 온도가 250°C-270°C로 알려져 있다.



(a) SCT/PVA=5/5, (b) SCT/PVA=7/3, (c) SCT/PVA=9/1, (d) SCT=100%

Fig. 3. DSC thermograms of SCT/PVA composite fibers.

Fig. 4에 미더덕 껍질로부터 추출한 화학 셀룰로오스와 폴리비닐알코올을 혼합한 복합섬유의 열분해 거동을 나타내었다. 복합섬유의 열분해는 250°C로부터 550°C까지 2단계를 거쳐서 분해되는 것을 확인할 수 있었으며, 최초 시료의 20% 중량감소를 나타내는 온도는 순수 미더덕 껍질 섬유는 305°C, 폴리비닐알코올의 혼합비율이 10%일 때 316°C, 30% 혼합에서는 318°C, 50% 혼합에서는 307°C로 나타났다. 이러한 현상은 미더덕 껍질의 화학 셀룰로오스와 폴리비닐알코올사이에서 적당한 비율로 혼합하였을 때 두 물질의 분자간 새로운 결합이 발생하여 분자들의 규칙적인 배열과 결정화도의 증가로 인하여 열분해온도의 상승을 주도한 것으로 생각된다. 이러한 현상은 FT-IR에서 결정화도 지수를 측정하였을 때 미더덕 껍질 셀룰로오스와 폴리비닐알코올의 혼합비율이 70%/30% 일 때 0.652의 값으로 상승되는 결과와 상관관계가 있는 것으로 생각된다.

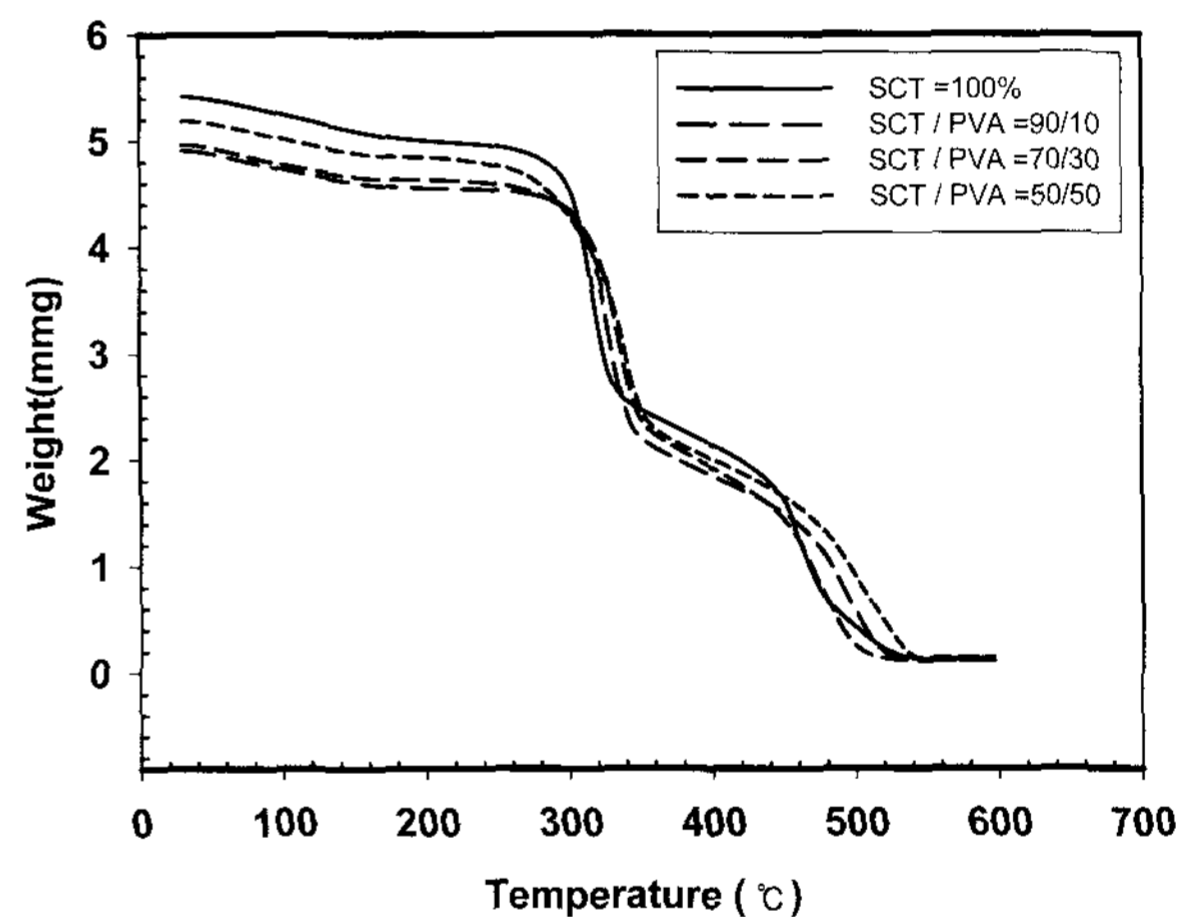
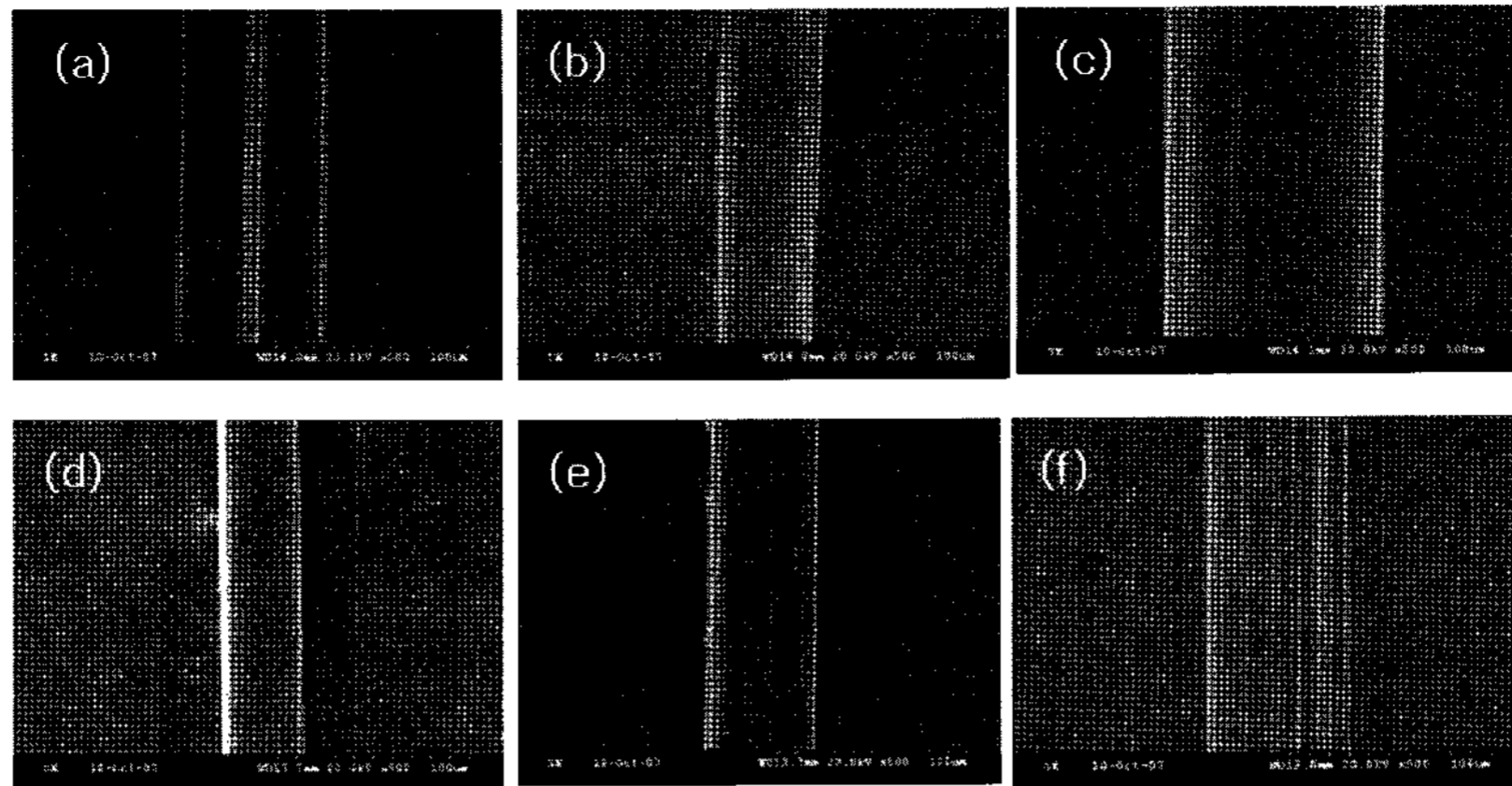


Fig. 4. Thermograms of SCT/ PVA composite fibers.

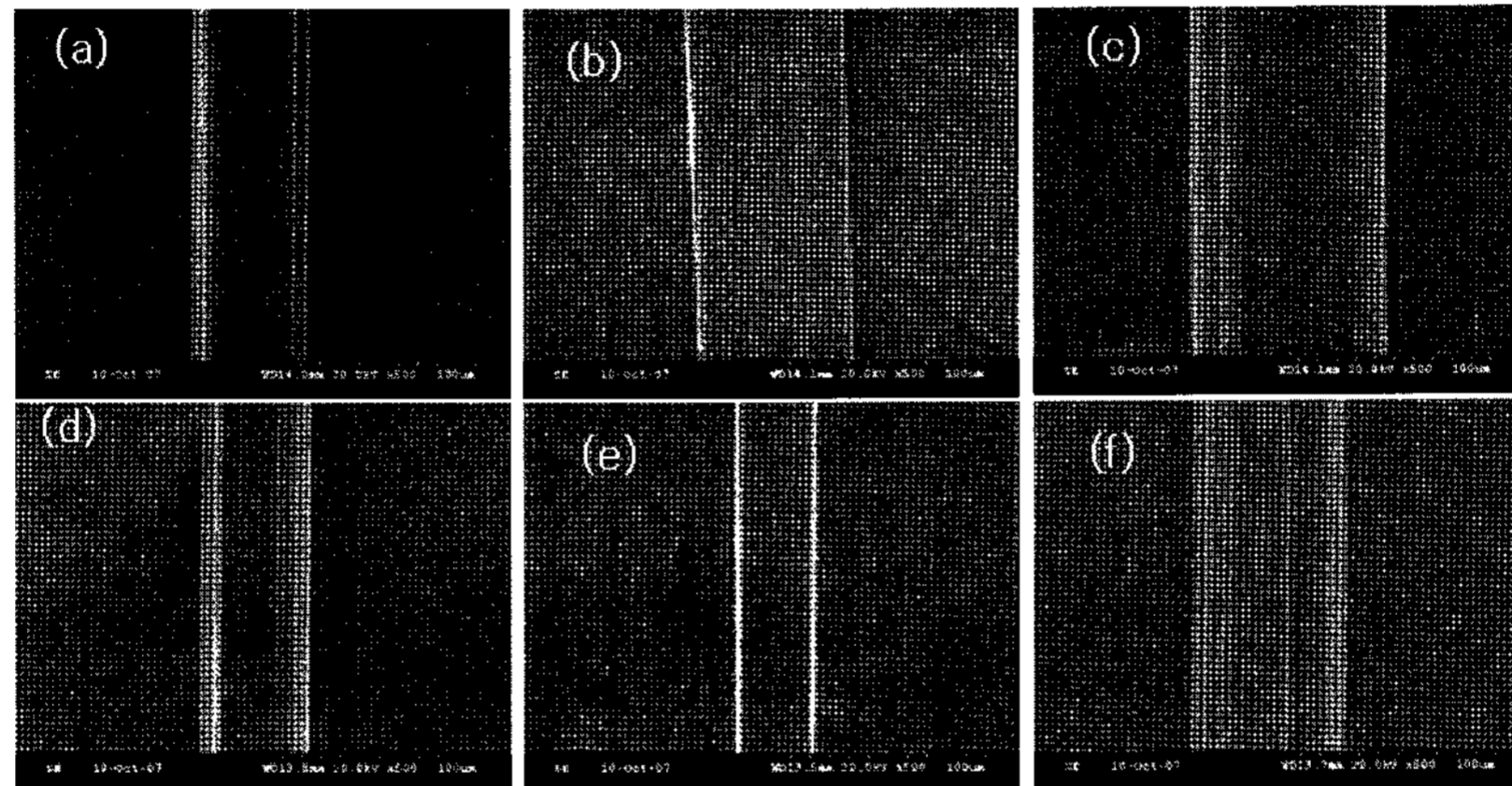
3.5 SEM 관찰

NMMO용매계에 의한 재생 셀룰로오스 섬유는 비스코스 레이온의 제조과정과는 다르게 방사구와 응고욕 사이에 공기층을 두고 방사하는 건·습식 (dry-jet/wet)방사 방법을 사용할 수 있기 때문에 분자량의 감소를 적게 하면서 고분자를 용해시킨 고점도의 방사용액을 사용하므로 높은 중합도를 가진 섬유를 제조할 수 있다. 기존의 비스코스 레이온섬유의 경우 분자량의 감소와 더불어 강도 및 탄성계수가 낮아지고, 습윤 상태에서 강도와 신장율이 급격히 감소하는 경향이 있다. Fig. 5는 미더덕 껍질 재생 셀룰로오스와 폴리비닐알코올을 일정 비율로 혼합하고 공기층 간격을 10cm, 20cm, 30cm가 되게 하여



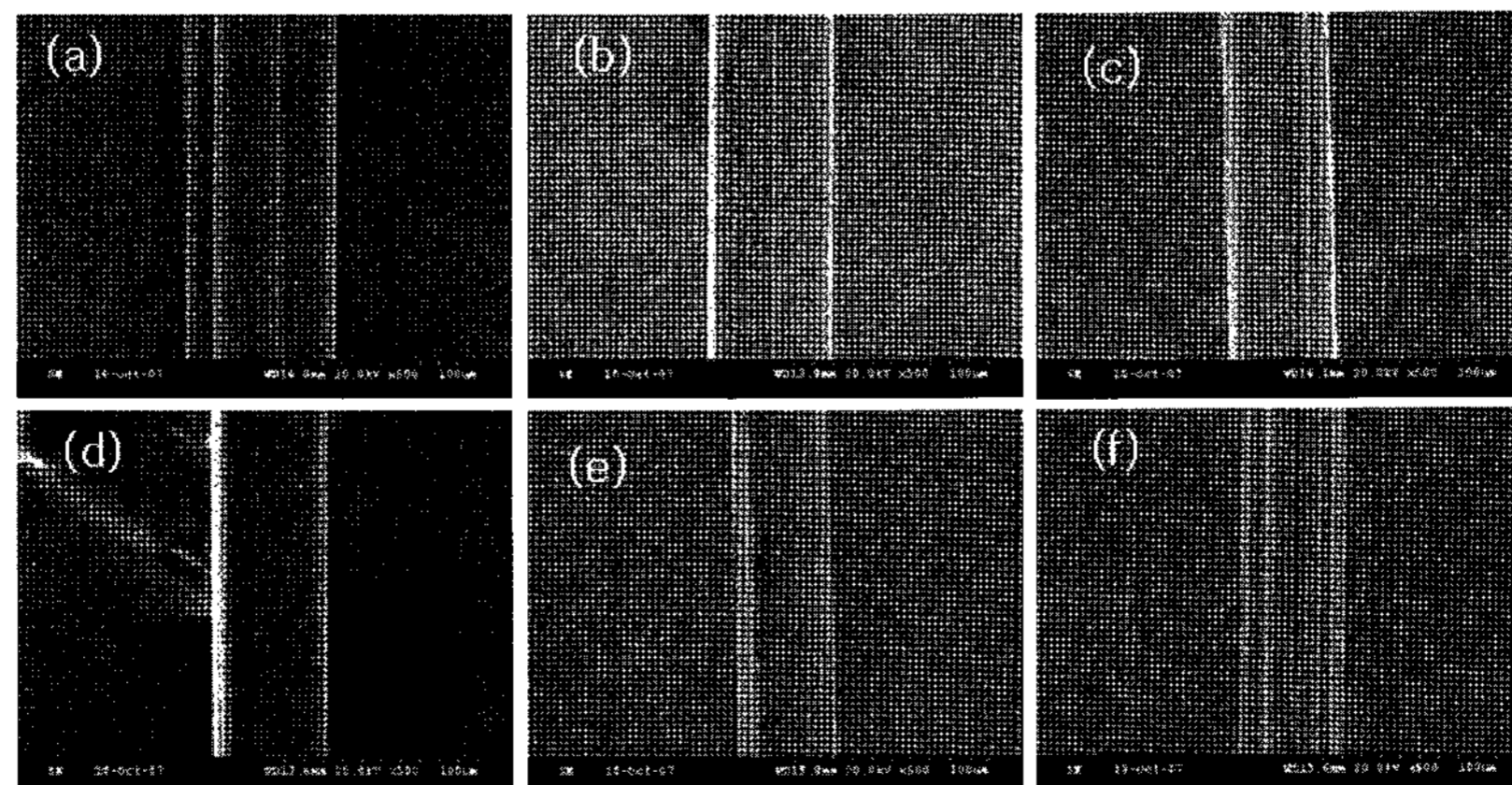
(a) SCT=100%, (b) SCT/PVA=90/10, (c) SCT/PVA=80/20,
 (d) SCT/PVA=70/30, (e) SCT/PVA=60/40, (f) SCT/PVA=50/50

Fig. 5. SEM image from the surface of composite fiber with 10 cm air-gap in dry-wet spinning.



(a) SCT=100%, (b) SCT/PVA=90/10, (c) SCT/PVA=80/20,
 (d) SCT/PVA=70/30, (e) SCT/PVA=60/40, (f) SCT/PVA=50/50

Fig. 6. SEM image from the surface of composite fibers with 20 cm air-gap in dry-wet spinning.



(a) SCT=100%, (b) SCT/PVA=90/10, (c) SCT/PVA=80/20,
 (d) SCT/PVA=70/30, (e) SCT/PVA=60/40, (f) SCT/PVA=50/50

Fig. 7. SEM image from the surface of composite fibers with 30 cm air-gap in dry-wet spinning.

방사한 섬유의 표면을 SEM으로 관찰한 사진이다. Fig. 5에서 공기층 간격이 10cm일 때 순수 미더덕 껍질 재생 셀룰로오스 섬유는 두 섬유가 부착된 것과 같은 측면에 큰 주름을 나타내었다. 한편, Fig. 6 과 Fig. 7에서와 같이 공기층 간격이 20cm, 30cm로 길어지면 크기는 적고 주름의 수가 점점 많아지는 현상을 나타내었고, 폴리비닐알코올의 혼합 비율이 30%인 경우 공기층 간격이 30cm로 길어져도 비교적 매끈한 표면을 나타내었다. 이것은 두 시료간의 적절한 혼합비율로 인하여 분리가 가장 적게 일어난 것으로 생각된다. 폴리비닐 알코올의 혼합 비율이 10-20%로 소량의 경우에는 혼합에 큰 영향을 미치지 않지만 50%의 경우 공기층 간격에 관계없이 많은 주름이 관찰되었다. 전체적으로 공기층 간격이 길어지면 공기 중에 노출된 용액의 수축이 증가하여 많은 주름을 발생시키는 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 폐자원이었던 미더덕 껍질에 존재하는 화학 셀룰로오스를 추출하여 새로운 생분해성의 생체재료로서 활용하기 위하여 그 예비 실험으로 화학 셀룰로오스의 용해성, 섬유 및 필름으로 제조할 수 있는 성형성을 검토하고 그 물성을 개선하기 위하여 폴리비닐 알코올과 혼합하여 새로운 복합섬유를 제조하고 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. NMMO/H₂O 용매계를 사용하여 미더덕 껍질로부터 추출한 화학 셀룰로오스를 섬유용 방사용액으로 제조할 때 용해온도를 110-120°C, 처리시간을 30-60분으로 하면 6%(wt)까지, 목재 펄프 셀룰로오스는 8%(wt)까지 완전히 용해할 수 있었으며, 화학 셀룰로오스와 폴리비닐알코올을 혼합할 경우 4%(wt)일 때 섬유의 방사성과 물성이 가장 우수하였다.
2. 미더덕 껍질로부터 추출한 화학 셀룰로오스의 재생 섬유를 (9%)LiCl/DMAc 용액으로 용해하여 측정된 고유점도로부터 계산한 시료의 무게평균분자량은 423,600이고, 섬유의 밀도는 1.50(g/cm³), 필름의 팽윤도는 365(%)이었다.
3. FT-IR로 측정된 복합섬유의 결정화도 지수는 폴리비닐 알코올의 혼합성분이 증가할수록 감소하지만 30%의 혼합비율에서는 약간 증가하는 경향을 보였고, 열중량 분석에서도 최초 시료중량의 20% 감소에 해당하는 온도가 폴리비닐알코올이

30% 혼합되었을 때 318°C로 가장 높은 열안정성을 나타내었다.

4. SEM 분석의 결과 미더덕 껍질의 화학 셀룰로오스와 폴리비닐 알코올을 혼합하여 제조한 복합섬유의 표면구조는 폴리비닐 알코올의 혼합비율이 높아질수록 방사할 때 공기층 간격이 길어질수록 섬유의 표면에 주름이 증가하는 경향이 있으나 폴리비닐 알코올의 비율이 30%인 경우에는 비교적 균일한 표면을 나타내었다.

참고문헌

1. Lee, E. H. Lipid components of sea squirt, *Halcyntria roretzi*, and *Mideuduck*, *Styela clava*, *Korean. J. Food Sci. Tec.*, **17**, 289-294 (1985).
2. K. H. Lee, Seasonal variations of nutrients in warty sea squirt (*Styela clava*), *Food Sci. Nutr.*, **24**, 268-273(1995).
3. A. J. Lee, Y. T. Kim, and S. K. Kim, Purification and Characterization of a carotenoprotein from *styela clava*, *Korean J. Life Science.*, **6**(4), 250-263(1996).
4. E. S. Jung, J. Y. Kim, E. J. Park, H. R. Park, and S. C. Lee, Cytotoxic Effect of Extract from *styela clava* against Human Cancer Cell Lines, *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, **35**(7), 823-827 (2006).
5. B. Y. Seo, E. S. Jung, J. Y. Kim, H. R. Park, S. C. Lee, and E. J. Park, Effect of acetone extract from *styela clava* on oxidative DNA damage and anticancer activity, *Korean Soc. Appl. Biol. Chem.*, **49**(3), 227-232(2006).
6. J. J. Kim, S. J. Kim, and S. C. Lee, Antioxidant and anticancer activities of extracts from *styela plicata*, *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, **34**(7), 937-941(2005).
7. J. J. Kim, S. J. Kim, and S. C. Lee, Antioxidant and anticancer activities of extracts from *styela clava* according to the processing methods and solvents, *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, **35**(3), 278-283(2006).
8. S. H. Ahn, S. H. J, and B. D. Choi, Extraction of glycosaminoglycans from *Styela clava tunic*, *Korean J. Biotechnol. Bioeng.*, **18**(3), 180-

- 185(2003).
9. Y. R. Kim, S. H. Ahn, B. D. Choi, and T. S. Jung, In vitro examination of Chondroitin sulfates extracted Mudduck as a cosmetic material, *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, **35**(4), 646-652(2004).
 10. S. M. Kim, J. H. Lee, J. A. Jo, S. C. Lee, and S. K. Lee, Development of a bioactive cellulose membrane from sea squirt skin for bone regeneration a preliminary research, *J. Kor. Oral Maxillofac. Surg.*, **31**, 440-453(2005).
 11. A. S. Chegolya, D. D. Grinshpan, and E. Z. Burd, Production of regenerated cellulose fibers without carbon disulfide, *Textile Res. J.*, **59**(9), 501-506(1989).
 12. D. B. Kim, W. S. Lee, and H. J. Kang, The effects of thermal degradation of cellulose/NMMO dope on the physical properties of cellulose fibers, *Polymer(korea)*, **22**(5), 770-778 (1998).
 13. Y. K. Hong, S. M. Jo, and W. S. Lee, Effect of air-gap distances on properties of cellulose fiber spun, *J. Korean Soc. Dyers and Finishers.*, **5**(2), 49-53(1993).
 14. B. H. Moon, S. K. Kim, T. W. Son, and Y. S. Oh, Study on the preparation and properties of regenerated cellulose fiber from MMNO Water/Cellulose, *J. Korean Fiber Soc.*, **34**(8), 477-488(1997).
 15. Y. S. Wang, W. M. Koo, and H. D. Kim, Preparation and properties of new regenerated cellulose fibers, *Textile Res. J.*, **73**(11), 998-1004 (2003).
 16. J. H. Jang, and S. W. Ko, Spinning of cellulose fibers from DMAc/LiCl solvent solution of cellulose and their properties, *J. Korean Fiber Soc.*, **33**(12), 1051-1056(1996).
 17. M. L. Nelson, and R. T. O'Connor, Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal lattice type, part II: A new infrared ratio for estimation of crystallinity in cellulose I and II, *J. Appl. Polym. Sci.*, **8**, 1325-1341 (1964).
 18. K. A. Takasu, M. Tsuchiya, and M. Okada, New chitin based polymer hybrids, miscibility of chitin graft poly(2-ethyl-2oxazoline) with poly(vinyl alcohol), *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 2805-2812(1998).