

알지네이트-젤라틴/실크 습식부직포 제조 및 특성 연구

Preparation and Characterization of Alginate-gelatin/silk Wet-laid Nonwoven Fabric

*Corresponding author

Sang Young Yeo
(miracle@kitech.re.kr)

최현정, 배영환, 이현호¹, 여상영*

한국생산기술연구원 융합생산기술연구소 산업용섬유그룹, ¹㈜파이버엔텍

Hyun Jung Choi, Young Hwan Bae, Hyun Ho Lee, and Sang Young Yeo*

Korea Institute of Industrial Technology, Ansan, Korea

¹Fiber & Tech Co., Ltd., Hanam, Korea

Received_January 03, 2020
Revised_February 20, 2020
Accepted_February 25, 2020

Textile Coloration and Finishing

TCF 32-1/2020-3/57-64

© 2020 The Korean Society of
Dyers and Finishers

Abstract In this study, alginate-gelatin/silk wet-laid nonwoven fabrics were prepared by using alginate gelatin fiber and silk fiber, as the main fiber, and PVA fiber as binder fiber. The characterization of pore size and mechanical property was carried out on the various weight ratios of alginate gelatin fiber and silk fibers, or the adding binder fibers. As the content of silk or binder fiber increases, the tensile strength increases from 0.70 kgf/cm² to 5.08 kgf/cm² and the pore size decreases 111.6 μm to 51.00 μm. As the weight of the silk increased, the density increased, and binder fiber was added to enhance the cohesion between fibers, thereby increasing the wet-laid nonwoven fabric strength. We studied on wet-laid nonwoven fabrics that can be applied to mask sheet with adjustable pore size.

Keywords alginate, gelatin, wet-laid nonwoven, tensile-strength, pore size

1. 서 론

많은 여성들이 오랫동안 미용 산업에 관심을 보였으며, 오늘날 미용산업은 많은 사람들이 성별이나 나이에 관계없이 자기 관리 목적으로 많은 투자를 하는 산업분야가 되었다. 미용분야에서도 특히 스킨케어는 고대부터 인류와 오랜 역사를 공유하고 있다. 스킨케어는 로마와 그리스에서 처음 시작되었고, 여성은 보리와 콩과 같은 곡물을 꿀, 꽃 및 야채 주스로 갈아서 섞은 다음 파우더를 얼굴에 바르고 다음날 우유로 씻기 시작하면서 시작되었다¹⁾.

마스크팩의 종류에는 야채나 과일의 박편을 안면 등에 부치는 일반적인 방법 외에 도포 후 피부에 형성된 피막을 떼어내는 필오프형(peel off type)^{2,3)}, 점토 등과 같이 건조 후 물로 씻어내는 워시오프형(wash off type)^{4,5)}, 화장품으로 적신 부직포를 안면에 부치는 부직포형⁴⁾ 등이 있지만 야채나 과일 등의 박편을 붙이는 방법은 부치기가 쉽지 않고, 움직이면 떨어지는 결점이 있으며, 필오프형과 워시오프형은 건조 후 떼어내거나 씻어내

는 불편이 있다. 이중 휴대 및 사용이 간편한 시트타입 마스크 팩의 성장세가 두드러지고 있다. 시트타입으로는 지지체로서 P polypropylene(PP)¹⁾, polyethylene terephthalate(PET)¹⁾, poly vinylacetate(PVA)^{6,7)}와 같은 합성섬유를 사용하여 제조된 부직포가 주로 사용된다.

그러나 위 기술을 포함하는 대부분 기존의 기술은 합성섬유를 구성하는 물질의 물리적 특성의 제한으로 인한 수축성 약화, 피부 부착에 의한 활동의 불편함 및 오랫동안 사용했을 때 쉽게 얼굴에서 분리되는 문제를 지니고 있다. 또한 멜트브로우법(Melt blown)⁹⁾에 의해 제조된 부직포의 강도가 약한 문제를 지니고 있다.

따라서 본 연구는 자연순환형 섬유소재의 하나인 알긴산 섬유⁸⁻¹⁰⁾와 대표적인 천연 섬유인 실크^{11,12)}를 기반으로 하여 피부의 자극을 최소화하고 감촉이 부드러운 부직포 시트를 제조하고, 알지네이트 섬유 및 실크 섬유의 무게비율을 조절하거나 바인더 섬유를 첨가하여 젤라틴복합부직포의 기공크기를 조절하고, 부직포의 강도를 강화시키는 연구를 진행하였다.

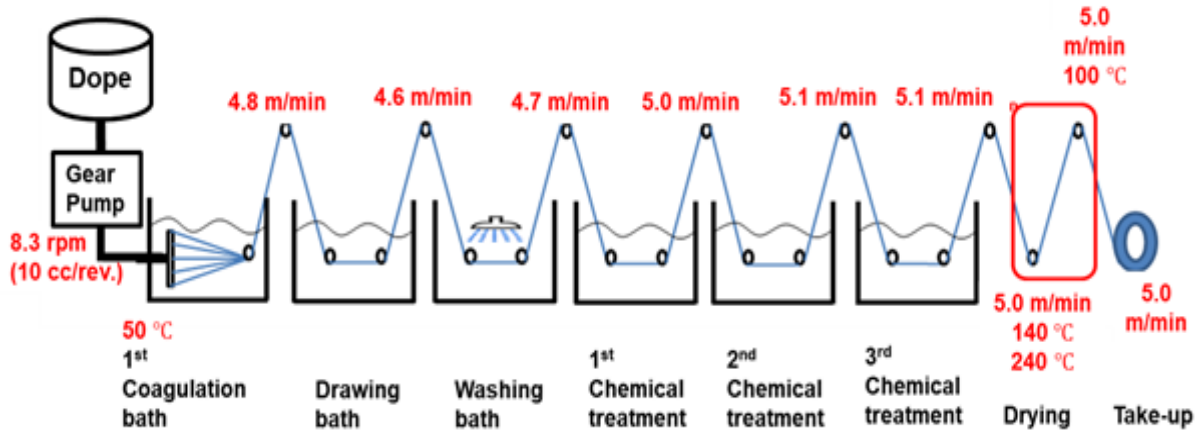


Figure 1. Schematic diagram for the preparation of alginate gelatin fiber.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

알지네이트-젤라틴(Alginate-gelatin:AG)섬유를 제조하기 위해 Sodium alginate(Qingdao bright moon seaweed group, China)를 사용하였고, 응고욕은 Calcium chloride(Haecheon, Korea)를 이용하였다. 유제는 Cationic emulsion(200CT, Sin hwa, Korea), Non-ionic emulsion(P407, Daebong LS, Korea)가 사용되었으며 모든 용액의 용매는 Ethanol(99.5%, Daejung, Korea)을 사용하였다.

천연섬유 중 실크 섬유(Silk fiber:S)를 알지네이트/젤라틴 섬유와 함께 주체섬유로 사용하였다. 중국산 생사, 4A급 21중 2합 정련사, 치즈염색기를 이용한 비누/알카리 조건의 기계식 정련 실시한 실크섬유를 한국실크연구원으로부터 구매하여 사용하였다. 습식부직포 제조시 바인더섬유(Binder fiber:B)로는 LM-PET biomponent, PVA, Polyethylene(PE)등이 많이 사용되고 있는데, 그 중 PVA는 우수한 기계적강도, 유연성, 그리고 내흡수성 및 바인딩 특성을 가지고 있어 부직포 산업에 표면 및 내부 사이즈제(sizing agent) 및 바인딩제(binding agent)로 널리 알려져 있기 때문에, 마스크팩/창상피복재용 부직포에 적합한 바인더로 Kuraray사의 POVAL 제품을 사용하였다.

2.2 알지네이트/젤라틴 섬유의 제조

알지네이트/젤라틴 복합 도프 제조: 8 %의 Sodium alginate를 증류수에 녹여 방사 원액을 제조하고 45 °C에서 7 시간동안 교반시켜 알지네이트/젤라틴 복합 도프를 제조하였다. 이때 고형분 중 알지네이트 40 %, 젤라틴 60 %의 비율로 도프가 제조되었으며, 도프 내 총 고형분 함량은 20 %로 제조 되었다.

알지네이트-젤라틴 섬유 방사: 제조된 도프를 저장조로 옮긴 후 40 °C 이상을 유지하며 감압을 통해 탈포하였다. 탈포된 도프는 50 °C의 7 % Calcium chloride를 포함하는 메탄올 응고

액에 노출시켰고, 사용한 방사 노즐의 내경은 0.1 mm, 12,000 hole이었고, 83.3 g/min의 토출량으로 방사되었다. 이후 연신, 수세, 건조 공정을 거쳐 알지네이트-젤라틴(Alginate-gelatin: AG) 섬유가 제조되었다(Figure 1).

2.3 Lab-Scale 습식부직포 제조 설비를 이용한 알지네이트-젤라틴/실크 복합 습식부직포 제조

습식부직포는 종이 제조 공정을 일부 변화시켜 제조한 부직포로 섬유를 물에 분산시켜 부직포를 제조하는 방식을 사용하였다. 다른 부직포 제조법과 비교했을 때 전체적으로 섬유가 균일하게 분포되는 특징을 지니며 섬유의 굵기나 길이, 바인더 등의 조합에 따라 특성이 달라지게 된다.

제조 방법은 Table 1과 Figure 2에 나타내었으며, 주 섬유(Matrix fiber)로는 젤라틴함유 섬유인 알지네이트-젤라틴 섬유와 천연섬유인 실크섬유를 사용하였고, 바인더섬유는 PVA를 사용하였다.

Table 1. Preparation of alginate gelatin non-woven fabric

Sample	Weight ratio(wt%)		
	AG	S	B
AG ₁₀₀	100	-	-
AG ₉₀ S ₁₀	90	10	-
AG ₈₀ S ₂₀	80	20	-
AG ₇₀ S ₃₀	70	30	-
AG ₉₀ B ₁₀	90	-	10
AG ₈₁ S ₉ B ₁₀	81	9	10
AG ₇₂ S ₁₈ B ₁₀	72	18	10
AG ₆₃ S ₂₇ B ₁₀	63	27	10

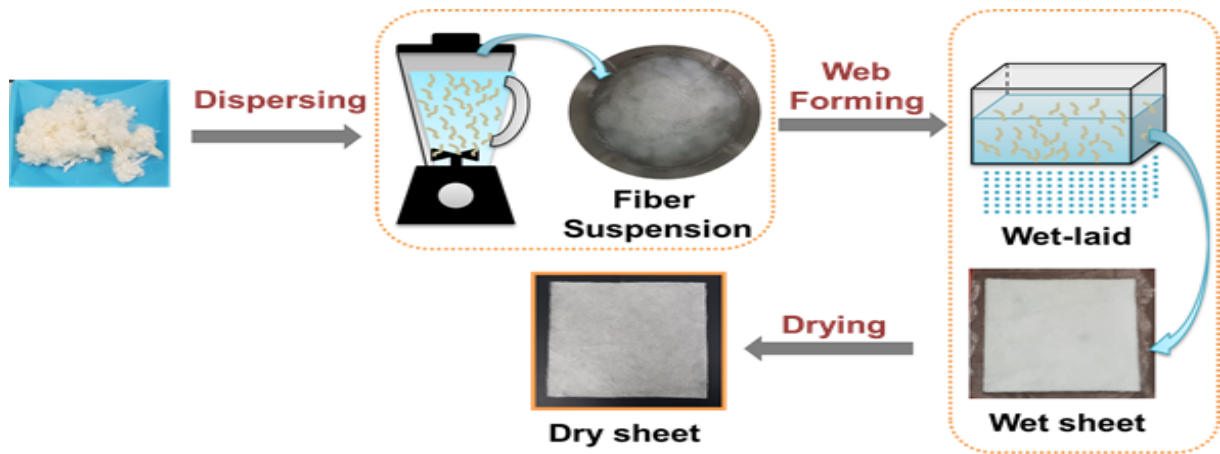


Figure 2. Preparation of alginate gelatin non-woven fabric.

알지네이트-젤라틴과 실크의 함량에 따른 물성 비교를 위해 다양한 비율로 부직포를 제조하였다. 또한, 바인더섬유의 첨가 유무에 따른 강도 증가 연구를 위해 10 wt% 바인더섬유를 포함한 부직포를 제조하였다.

알지네이트-젤라틴 섬유와 실크섬유 또는 10 wt% 바인더섬유(PVA)가 첨가된 젤라틴 복합 습식부직포의 평량을 60 g/m^2 기준으로 총량을 2.4 g되도록 무게를 측정하였다. 준비된 섬유를 물 2 L와 함께 믹서에 넣고 3분간 해리를 시켰다.

Lab-scale 습식부직포 제조장치에 해리된 섬유를 넣고, 섬유/물 슬러리를 수차례 분산한 다음, 습식부직포 제조 장치의 물을 빠르게 방류하여 분산된 슬러리가 고르게 웹형성이 되도록 하였다. 이렇게 제조된 부직포를 상온에서 건조하여 20X20

cm의 크기를 지닌 최종 젤라틴 복합부직포를 제조하였다.

2.4 측정

섬유의 직경 및 모폴로지를 확인하기 위해 Field emission-scanning electron microscopy(FE-SEM, SU8000, Hitachi Ltd, Japan)을 측정하였고, 알지네이트콜라겐/실크 복합 습식 부직포의 인장강도 측정은 Instron[®]-3343(Instron, USA)에 100 N의 로드셀(Load cell)을 장착하여 측정 게이지 길이는 50 mm, 크로스헤드 스피드(cross-head speed)는 12.5 mm/mm의 속도로 측정하였다. 이때 시편의 크기는 100 mm X 25 mm의 크기를 사용하였다. 제조된 젤라틴 복합 부직포의 기공크기 및 분포를 확인하기 위하여 기공측정 장치(Capillary

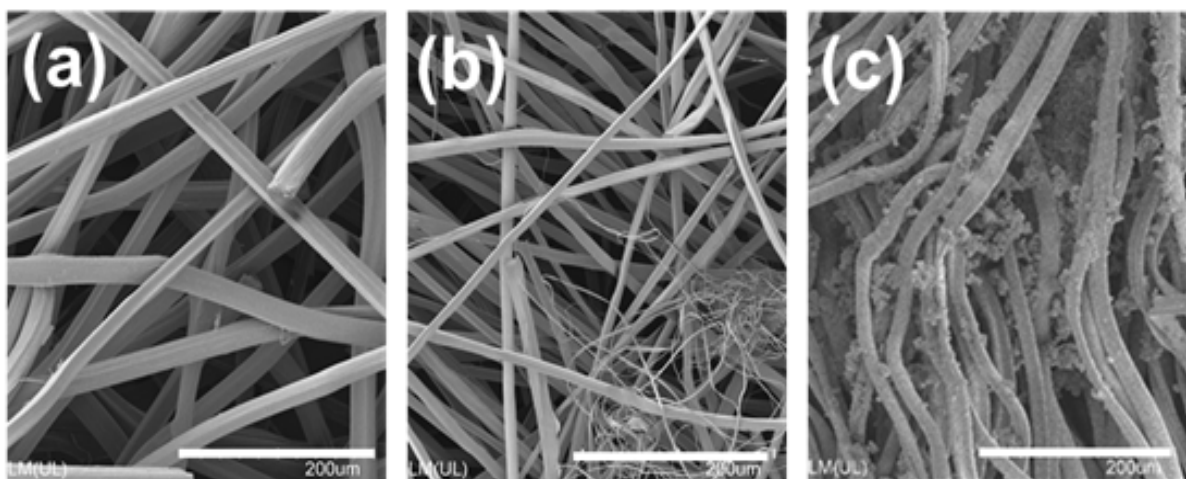


Figure 3. SEM images of fibers (a) alginate-gelatin, (b) silk and (c) binder. Scale bar is 200 µm.

Flow Porometer, PMI, CFP-1200-AEL)를 이용하였고, 3 cm X 3 cm의 시편에 Galwick 유체를 함침한 후, 공기압력을 높이면서 일정한 속도로 공기를 흘려 압력변화를 측정하고 계산하여 필라멘트 사이의 최소, 최대, 평균 기공 크기를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 주체섬유 및 바인더섬유의 직경분석

젤라틴 복합 습식부직포를 제조 하기 위해 사용한 주체 섬유인 알지네이트-젤라틴, 실크섬유와 바인더섬유인 PVC 섬유의 평균직경을 알아보기 위해 Figure 3의 SEM 이미지 분석을 진행하였다. 섬유의 30 가닥의 직경을 측정하여 평균값을 측정하였으며, 알지네이트-젤라틴 섬유는 22.30 μm , 실크섬유는 11.60 μm , PVA 바인더섬유는 18.20 μm 의 평균 직경 값을 나타내는 것을 확인하였다.

3.2 젤라틴복합 부직포의 평량 및 두께

젤라틴복합 부직포는 20 cm X 20 cm 크기로 제조되었으며, 실크의 함량이 증가할수록 표면의 부드러움은 증가하였으나, 부분적으로 응집되는 현상이 발생되었다. 젤라틴복합 부직포의 평량은 58.0-60.0 g/m^2 , 두께는 342.7-417.9 μm 의 범위를 나타내었고, 평균 평량은 58.6 g/m^2 , 평균 두께는 384.7 μm 를 나타내었다. AG섬유에 S섬유가 복합화되거나 바인더 섬유가 첨가되어도 균일한 평량과 두께를 나타내는 것을 확인할 수 있었다(Table 2).

Table 2. Average weight and thickness of AG based non-woven fabrics

Sample	Weight(g/m^2)	Thickness(μm)
AG ₁₀₀	58.0	342.7
AG ₉₀ S ₁₀	60.0	406.5
AG ₈₀ S ₂₀	59.7	404.9
AG ₇₀ S ₃₀	59.4	405.0
AG ₉₀ B ₁₀	58.1	415.5
AG ₈₁ S ₉ B ₁₀	57.7	317.3
AG ₇₂ S ₁₈ B ₁₀	57.8	367.9
AG ₆₃ S ₂₇ B ₁₀	58.1	417.9

3.3 젤라틴복합 부직포의 기공분석

SEM 분석(Figure 4)을 통해 젤라틴 복합 습식부직포의 표면을 관찰하였고, 실크섬유의 중량이 증가함에 따라 고밀도화 되고 기공의 크기가 작아지는 것을 확인할 수 있었다.

바인더섬유가 첨가된 후 알지네이트-젤라틴섬유와 실크섬유 사이 바인더섬유가 매우 잘 혼재된 것을 확인할 수 있었으며, 고밀도화가 이루어져 섬유결속이 증대되고 기공의 크기가 작아지는 것을 확인하였다.

기공의 크기는 다음과 같은 순서로 커지는 것을 확인하였다.

- 1) AG₁₀₀>AG₉₀S₁₀>AG₈₀S₂₀>AG₇₀S₃₀,

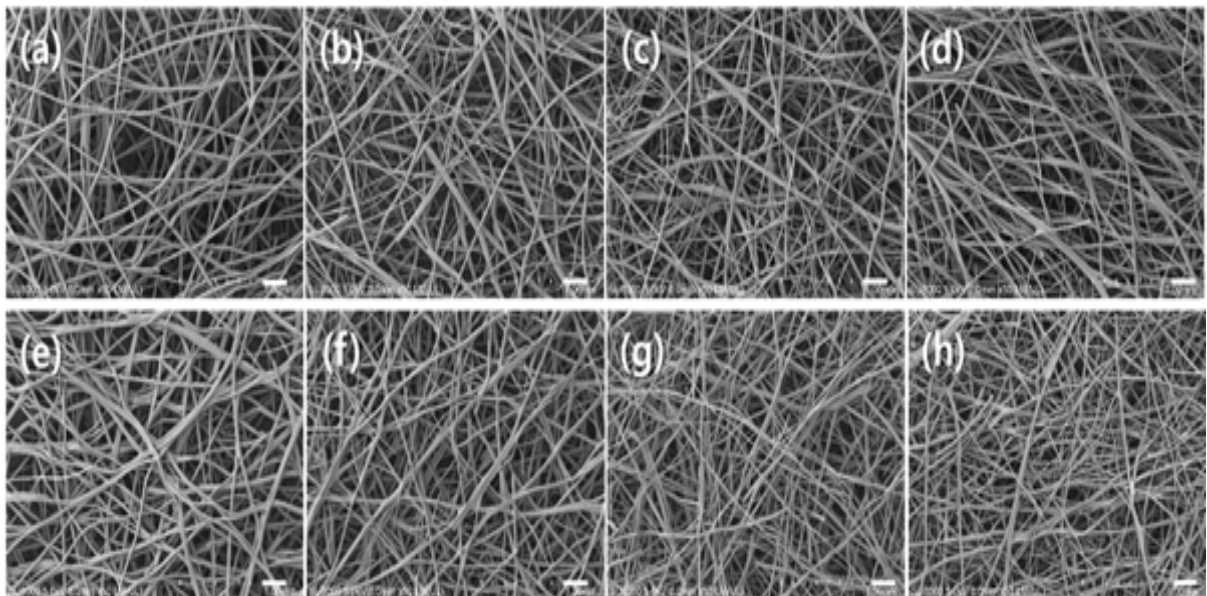


Figure 4. SEM images of alginate gelatin wet laid nonwoven fabric. (a) AG₁₀₀, (b) AG₉₀S₁₀, (c) AG₈₀S₂₀, (d) AG₇₀S₃₀, (e) AG₉₀B₁₀, (f) AG₈₁S₉B₁₀, (g) AG₇₂S₁₈B₁₀ and (h) AG₆₃S₂₇B₁₀. Scale bar is 200 μm .

Table 3. Pore size of AG based non-woven fabrics

Sample	Pore size(μm)		
	Min.	Max.	Ave.
AG ₁₀₀	11.0	220.0	111.6
AG ₉₀ S ₁₀	11.2	188.5	109.5
AG ₈₀ S ₂₀	9.1	131.9	66.9
AG ₇₀ S ₃₀	11.5	125.6	56.4
AG ₉₀ B ₁₀	16.7	203.0	97.9
AG ₈₁ S ₉ B ₁₀	9.4	146.6	61.2
AG ₇₂ S ₁₈ B ₁₀	9.9	155.2	47.7
AG ₆₃ S ₂₇ B ₁₀	6.1	105.5	51.0

2) AG₉₀B₁₀>AG₈₁S₉B₁₀>AG₇₂S₁₈B₁₀>AG₆₃S₂₇B₁₀.

제조된 젤라틴 복합 부직포의 기공크기 및 분포를 확인하기 위하여 기공측정 장치(Capillary Flow Porometer, PMI, CFP-1200-AEL)를 이용하였고, 분석을 통해 최소, 최대, 평균 기공 크기를 확인하였다(Table 3, Figure 5).

평균 기공크기는 실크의 중량이 증가할수록 111.6 μm 에서 56.4 μm 로 기공의 크기가 감소하였고, PVA 바인더 첨가 후 기공 크기가 97.9 μm 에서 51.0 μm 로 더욱 감소하는 것을 확인하였다. 이것은 직경이 작은 실크 섬유가 알지네이트 섬유와 잘 혼재되어 기공의 크기가 감소하는데 영향을 미치고, 바인더 섬유가 섬유 사이의 기공을 작게 하였기 때문에 기인한 것으로 보인다. 이 결과는 SEM 이미지에서 보여지는 것과 일치하는 것을 확인하였다.

기공크기의 분포도는 Figure 6에 나타내었으며, AG₁₀₀이 10-210 μm 의 범위에서 넓게 나타나는 반면 실크섬유의 중량이

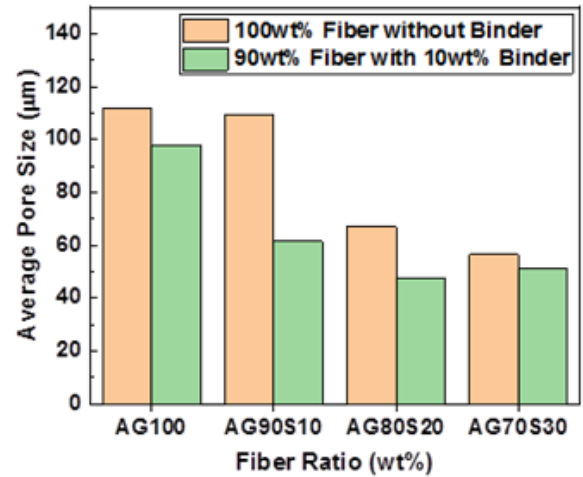


Figure 5. Average pore size of alginate-gelatin non-woven fabric.

증가할수록 기공 분포가 좁아져 AG₇₀S₃₀의 경우 5-125 μm 의 범위를 나타내는 것을 확인하였다. 바인더 섬유가 첨가된 부직포의 경우 AG₉₀B₁₀이 5-215 μm 로 바인더를 첨가하지 않았을 때 보다 기공크기 분포가 미미하게 좁아진 것을 확인하였고, AG₆₃S₂₇B₁₀이 0-105 μm 로 가장 좁은 범위의 기공분포를 나타내는 것을 확인하였다.

젤라틴 복합 습식부직포의 인장강도를 Figure 7과 Table 4에 나타내었다. 인장강도 실험은 시료의 양쪽 끝에서 시료가 절단 될 때까지 당기는 힘으로 힘을 증가시키면서 인장시켜 인장길이와 절단하는 데 필요한 힘을 측정하는 방법으로 실크 및 바인더 섬유의 영향을 알아보기 위해 측정하였다.

인장강도는 실크의 중량이 증가할수록 증가하는 것을 확인할 수 있었고, 바인더 첨가 후 보다 인장강도가 증가하는 것을 확인하였다. 최대 강도는 AG₆₃S₂₇B₁₀부직포가 5.0 kgf/cm²을 나타내었고, 실크의 중량이 증가함에 따라 밀도가 증가하고 바인

Table 4. Mechanical properties of AG non-woven fabrics

Sample	Tensile stress(kgf/cm ²)	Modulus(kgf/cm ²)	Elongation at max. load(%)
AG ₁₀₀	0.7	138.8	1.0
AG ₉₀ S ₁₀	1.7	256.9	1.1
AG ₈₀ S ₂₀	2.4	366.8	1.0
AG ₇₀ S ₃₀	3.6	448.0	1.1
AG ₉₀ B ₁₀	1.8	425.4	0.6
AG ₈₁ S ₉ B ₁₀	2.9	466.8	0.8
AG ₇₂ S ₁₈ B ₁₀	3.8	583.7	0.9
AG ₆₃ S ₂₇ B ₁₀	5.0	580.7	1.3

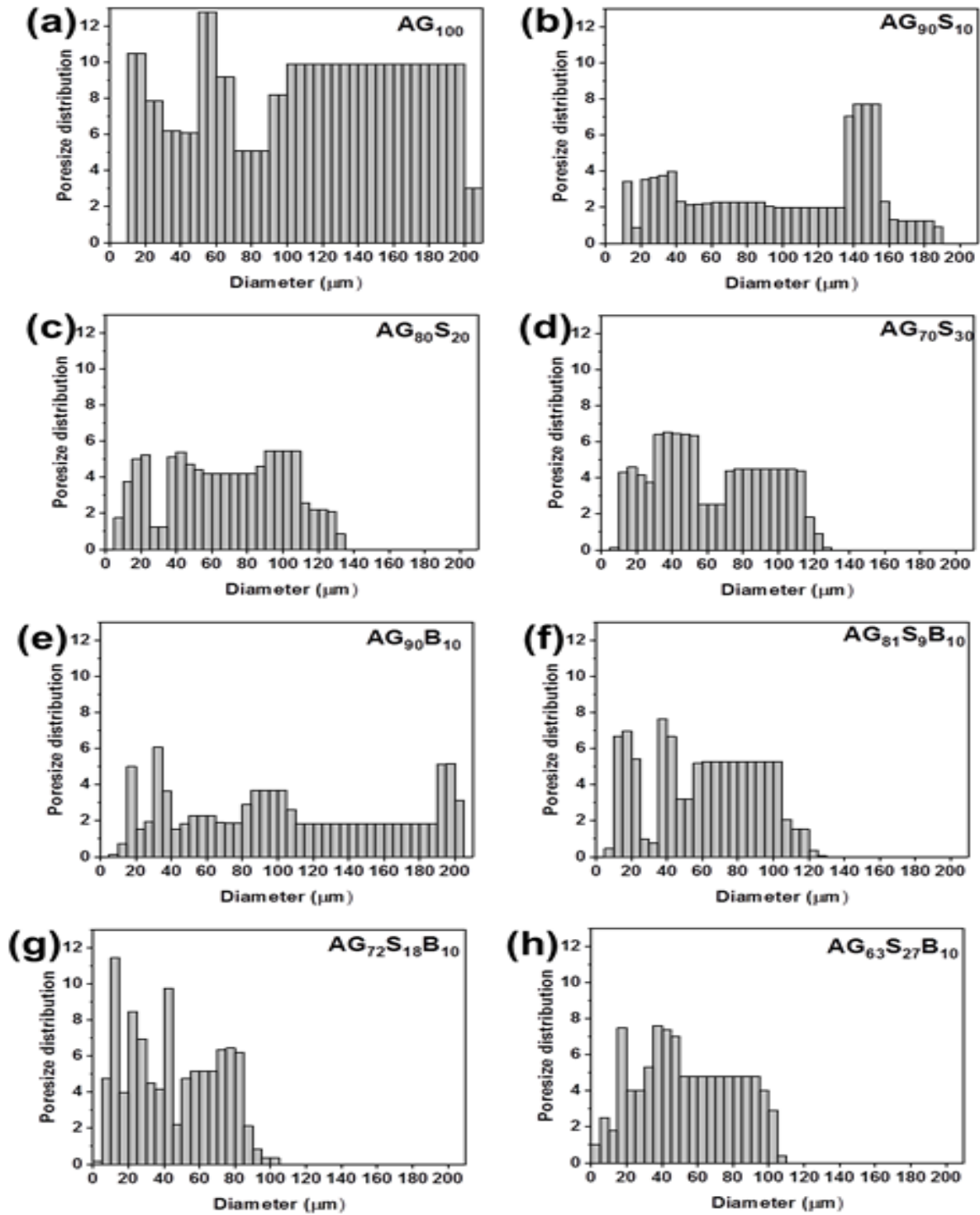


Figure 6. Pore size distribution of wet-laid nonwoven fabrics.

더 섬유 첨가에 따른 섬유간 결속력 강화효과로 인해 지력의 상승에 기인한 결과로 여겨진다.

인장탄성률(Tensile modulus, Figure 7 (c))는 실크의 중량

과 바인더의 효과로 인해 인장강도와 같은 경향성을 나타내었다. 최대하중일 때 신율(Elongation at max. load, Figure 7 (d))은 바인더가 첨가되지 않은 알지네이트, 실크 부직포의 경

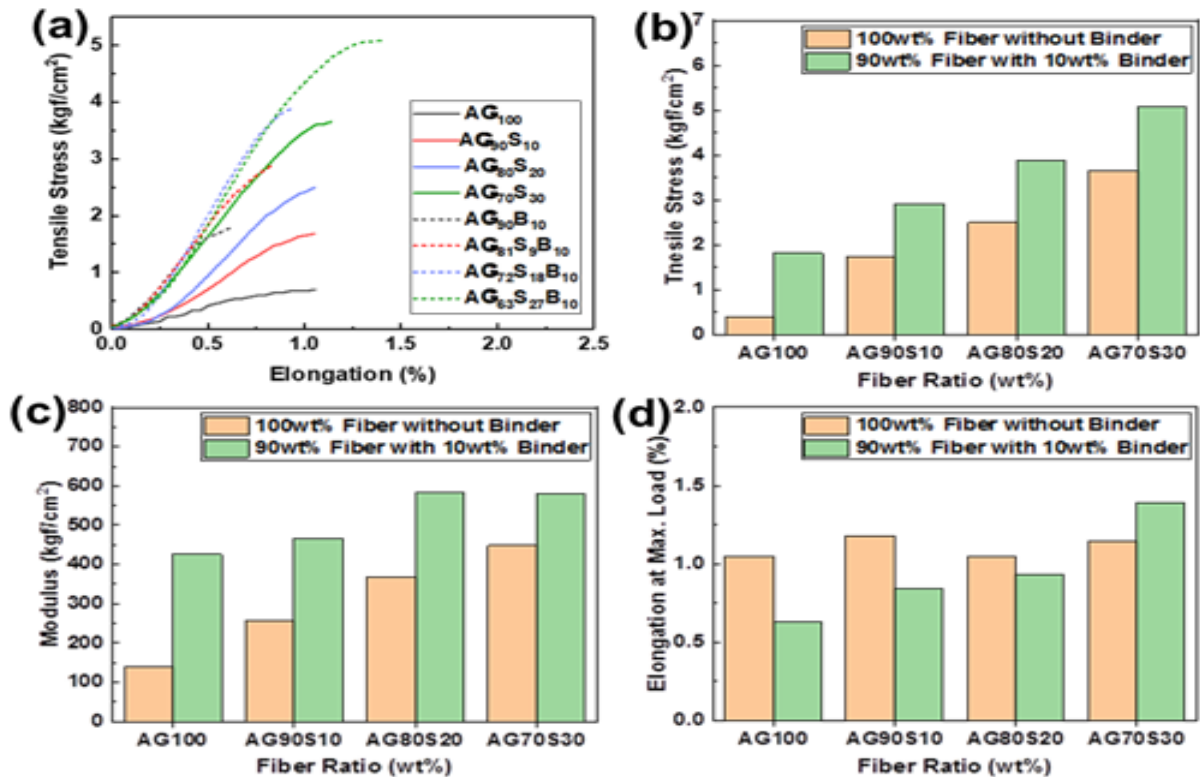


Figure 7. Tensile properties of AG based non-woven fabric. (a) stress-strain curves, (b) tensile stress, (c) modulus and (d) elongation at max. load.

우 실크의 함량에 따라 크게 영향을 받지 않았지만, 바인더가 첨가된 후 신율은 실크의 중량이 증가할수록 함께 증가하는 경향을 나타내었다. 바인더의 첨가로 인해 결속력이 강화된 효과에 의한 것으로 판단된다.

섬유인 알지네이트-젤라틴 섬유와 실크섬유의 무게비 또는 바인더 섬유의 첨가 유무, 첨가된 양을 조절하여 기공이 균일하면서 크기를 조절할 수 있었으며, 기공크기가 조절 가능한 다양한 마스크팩 제조에 응용이 가능할 것으로 기대된다.

4. 결 론

본 연구는 습식방사를 통해 제조된 알지네이트-젤라틴 섬유와 천연섬유인 실크섬유를 주섬유로 사용하고, PVC섬유를 바인더 섬유로 사용하여 젤라틴복합 습식부직포를 제조 하였다. 알지네이트-젤라틴 섬유와 실크섬유의 무게비를 조절하거나 바인더 섬유의 사용 유무에 따른 특성 분석을 진행하였다. 알지네이트-젤라틴 섬유와 실크섬유를 이용한 젤라틴복합 습식부직포는 실크섬유의 함량이 증가할수록 기공의 분포가 줄어들고 강도가 증가하는 경향을 나타내었고, 이러한 젤라틴 복합섬유에 PVC 바인더를 첨가하면 기공의 분포가 줄어들고 강도 및 인장 탄성율이 증가한 것을 확인하였다.

최대 강도를 나타낸 젤라틴 복합부직포는 AG₆₃S₂₇B₁₀ 부직포이며, 강도는 5.0 kgf/cm²을 나타내었다. 이것은 실크 및 바인더 섬유에 의해 결속력이 강화된 효과에 기인된 것이다. 주체

감사의 글

이 논문은 산업통상자원부의 지원을 받아 수행된 연구임(과제번호 20000519).

References

1. T. Y. Ahn, J. I. Kim, J. H. Choi, H. J. Cho, US2019011096 1A1(2019).
2. J. B. Wilkinson and R. J. Moore, "Face Packs and Masks", In: Harry's Cosmetology, Longman Group, London, pp.276-284, 1982.

3. I. B. Aranda and E. F. Lucas, Poli(Álcool Vinílico) Modificação com Cadeias Hidrocarbônicas: Avaliação do Balanço Hidrofílico/Lipófilo, *Polímeros*, **11**(4), 174(2001).
4. M. A. Niforouzhadeh, M. A. Amirkhani, P. Zarrintaj, A. S. Moghaddam, T. Mehrabi, S. Alavi, and M. M. Sisakht, Skin Care and Rejuvenation by Cosmeceutical Facial Mask, *Journal of Cosmetic Dermatology*, **17**(5), 693(2018).
5. X. F. Grace, R. J. Vijetha, S. Shanmuganathan, and D. Chammundeswari, Preparation and Evaluation of Herbal Face Pack, *Advanced Journal of Pharmacie and Life Science Research*, **2**(3), 1(2014).
6. Z. Gao, Z. Yu, C. Huang, L. Duan, and G. H. Gao, Carboxymethyl Cellulose Reinforced Poly(vinyl alcohol) with Trimethylol Melamine as a Chemical Crosslinker, *Journal of the Applied Polymer Science*, **134**(11), 1(2016).
7. N. Hiremath and G. Bhat, Melt Blown Polymeric Nanofibers for Medical Applications-an Review, *Nanoscience and Technology*, **2**(1), 1(2015).
8. Y. Qin, C. Agboh, X. Wang, and D. K. Gilding, Alginate Fiber, *Chemical Fibers International*, **46**, 272(1996).
9. Y. Qin, The Characterization of Alginate Wound Dressings with Different Fiber and Textile Structures, *Journal of Applied Polymer Science*, **100**(3), 2516(2006).
10. X. Gong, G. Dang, J. Guo, Y. Liu, and Y. Gong, Sodium Alginate/feather Keratin-g-allyloxy Polyethylene Glycol Composite Phase Change Fiber, *International Journal of Biological Macromolecules*, **131**(15), 192(2019).
11. S. Lin, C. Ye, W. Zhang, A. Xu, S. Chen, J. Ren, and S. Ling, Nanofibril Organization in Silk Fiber as Inspiration for Ductile and Damage-tolerant Fiber Design, *Advanced Fiber Materials*, **3-4**(1), 231(2019).
12. J. H. Lee, Y. S. Bae, S. J. Kim, D. W. Song, Y. H. Park, D. G. Bae, J. H. Choi, and I. C. Um, Preparation of New Natural Silk Non-woven Fabrics by Using Adhesion Characteristics of Sericin and their Characterization, *International Journal of Biological Macromolecules*, **106**, 39(2018).

Authors

-
- 최현정** 한국생산기술연구원 연구원
배영환 한국생산기술연구원 연구원
이현호 (주)파이버엔텍 이사
여상영 한국생산기술연구원 수석연구원