

천연 고분자로 만든 생분해성 섬유의 개발

Hiroshi Tamura

일본 관서대학 교양화학교실

1. 머리말

천연 고분자로 만든 섬유, 특히 셀룰로오스계 섬유는 메이지 이후로 일본의 국력증강에 큰 공헌을 한 중요 산업이었다. 그럼에도 불구하고, 다수의 일본기업이 이 분야를 떠나는 현상은 쓸쓸할 따름이다. 이것은 개발의 정도가 뚜렷한 신흥 공업국이 제1단계로서 섬유산업에서 단계가 올라가기 위해 어쩔 수 없는 일일지도 모른다. 21세기는 '경제성'을 추구하는 합성 고분자에서 환경부담, 인체에의 안정성 등의 측면에서 천연 고분자로 만든 재료가 주류로 되어가며, 이 분야로 가지 않으면 안된다고 상당히 이전부터 주장되어져 왔다. 그럼에도 불구하고 그 조짐이 조금도 보이지 않는 것은 '경제성'이라고 하는 커다란 장벽에 대해 우리들 대학 연구자가 받은 포기한 상태에 있었기 때문일지도 모른다. 지구 규모로 자원의 순환을 생각했을 때, 지하 매장 자원을 헛되이 소비하는 현상에서, 지구 내에서의 클로즈드 시스템의 구축이라는 순환형 시스템으로의 이행을 한시바빠 확립해나갈 필요가 있다. 그런 의미로 천연 고분자를 이용한 화학이 사회 시스템에 '경제성'을 동반하여 짜여져야 한다. 우리 기초 과학에 종사하는 사람들의 사명은 여기에 있다.

이러한 관점에서, 우리들의 연구실에서는 다양한 천연화합물 가운데에서도 다당류의 섬유화를 많이 시행해왔다. 예를 들어, 키토산 섬유¹⁾, 키토산 코팅 알긴산 섬유²⁾³⁾⁴⁾, 키토산-알긴산 하이브리드형 섬유⁵⁾, 린산화 키틴-알긴산 하이브리드형 섬유⁶⁾, 젤라틴 코팅 알긴산 섬유⁷⁾ 등을 습식 방사하여 정수기의 필터, 연골 재생용 기재로서의 응용에 힘쓰고 있다.

본고에서는 키토산, 키틴 및 젤라틴의 섬유화에 관해서 그 개략을 서술한다(그림 1).

2. 키토산계 섬유

2.1. 키토산 섬유

키토산은 약산에 녹기 때문에 이것을 도프액으로 알칼리-알칼리 응고액이나 암모니아계 응고액을 사용하는 방법으로 섬유화 되어져왔다⁸⁾. 그러나 섬유로부터 알칼리를 없애는 것이나 동을 없애는 것에 손이 많이 가며, 게다가 응고액은 강 알칼리이므로 작업의 안정성과 폐약 처리에 문제가 있었다. 우리는 키틴의 온화한 용매를 탐색하는 과정에서 염화칼슘 2수화물 포화

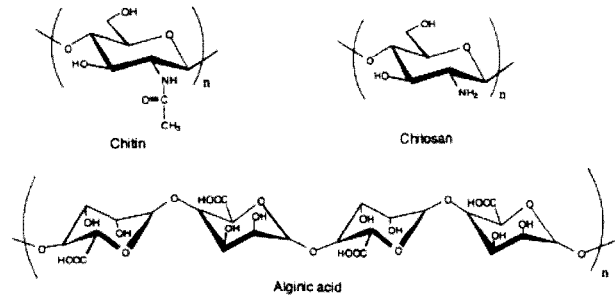


그림 1. 이 연구에서 사용한 다당류의 화학 구조.

메탄올(이하, Ca-MeOH라고 줄임)이 키틴의 좋은 용매이나 한편으로, 키토산에는 안 좋은 용매인 것을 알아냈다. Ca-MeOH가 키토산의 섬유화에 있어 응고액으로서 유효하다면 매우 온화한 조건으로 섬유화가 가능한 환경 부담이 적은 방법이 될 수 있을 것이라 기대된다.

3~5%의 키토산 초산용액을 40~60v/v% 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 등과 물의 혼합 용액에 염화칼슘을 포화시킨 응고액을 사용하면 키토산염은 간단히 방출할 수 있다¹⁾. 얻어진 키토산 섬유는 칼슘 함량이 많아, 물과 접촉하면 팽윤하여 용해되어 응집능이 부분적으로 남아있게 된다. 칼슘 프리인 섬유는 0.4% 정도의 수산화나트륨 50% 알콜 수용액으로 처리하면 간단히 조제할 수 있다. 섬유의 SEM 관찰 결과를 그림 2에 나타낸다. 섬유 직경은 약 20 μm으로 표면은 매끄럽다. 또한 이들 섬유의 응력-횡 곡선을 그림 3에 나타낸다. 미처리의 키토산 섬유(Original)는 최대 신도가 13%로 잘 늘어나나 섬유 강도는 0.4cN/dTex로 약했으나 칼슘을 포함한 상태인 것이 원인으로 생각되어진다. 그에 반해 수산화나트륨으로 처리하여 칼슘을 완전히 제거한 섬유는 신축성은 저하했으나 강도가 1.2cN/dTex로 미처리한 것에 비해 약 3배 향상되었다. 그에 따라 영률도 1.4GPa로 미가공한 것에 비해 약 3배 향상되었다. 칼슘 프리인 섬유는 물에 용해되지 않기 때문에 0.6cN/dTex 정도의 강도를 나타냈다. 이로부터 칼슘 이온에 의한 부분적인 가공이 키토산 섬유의 보강에 유효하다는 것을 시사할 수 있다.

2.2. 키토산 코팅 알긴산 섬유

키토산은 아미노기를 함유하고 있어 칼틴성 다당이며, 한편,

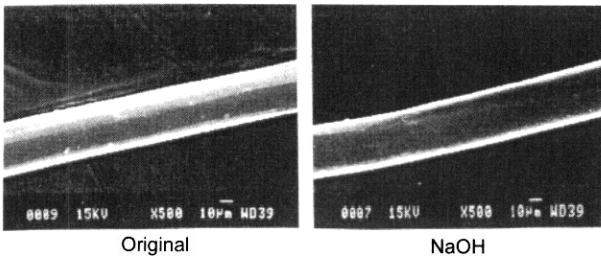


그림 2. 키토산 흡유의 SEM사진.

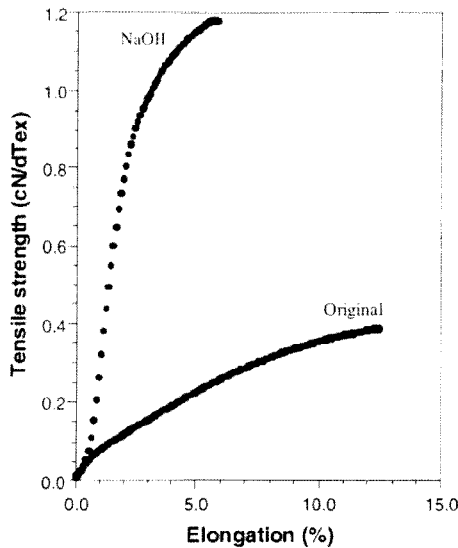


그림 3. 키토산 흡유의 S-s 곡선.

해조 다당의 알긴산은 칼보키실기를 함유하고 있어 오니언성 다당인 것에서 양자는 이온성 상호작용에 의해 고분자 복합체를 형성할 것이 예상되어진다. 알긴산은 염화칼슘 수용액으로 간단히 응고하므로 이것을 응고액으로 비즈, 필름, 섬유 등이 제작되어지고 있다. 게다가 키토산은 Ca-MeOH에 의해 응고한다는 것을 2.1에서 증명했는데, 저농도라면 키토산은 용해된다. 이상의 점들로 생각하면 키토산을 저농도 함유한 염화칼슘 수용액 속에 알긴산 도프를 넣으면 알긴산이 응고하면서 동시에 그 섬유 표면에 키토산이 코팅될 것이라 예상되어진다. 이 원리에 의하면 키토산의 섬유 표면에의 코팅은 양자간의 이온 상호작용에 의해 일어나기 때문에 대단히 강하며 응고액 속의 키토산 농도도 낮으므로 막의 두께도 대단히 얇아진다고 생각된다.

한 예로, 3% 염화칼슘 수용액에 키토산을 0.014~0.067w/v% 함유하는 응고액을 사용하여 4% 알긴산 수용액을 스테인레스 제 노즐(0.1mm ϕ ×50holes)로 압출해서 제작한 섬유의 SEM 사진을 그림 4에 나타낸다. 알긴산뿐만인 섬유의 표면은 평평하고 매끄러웠으나 키토산을 포함하는 응고액으로 제작한 섬유 표면은 섬유 축방향에 줄무늬 모양의 조적이 존재하는 것을 알 수 있다. 이것은 응고 속도가 응고액 중의 키토산농도에 의존

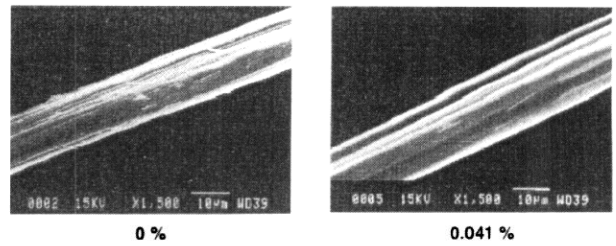


그림 4. 키토산 코트 알긴산 섬유 흡유의 SEM사진.

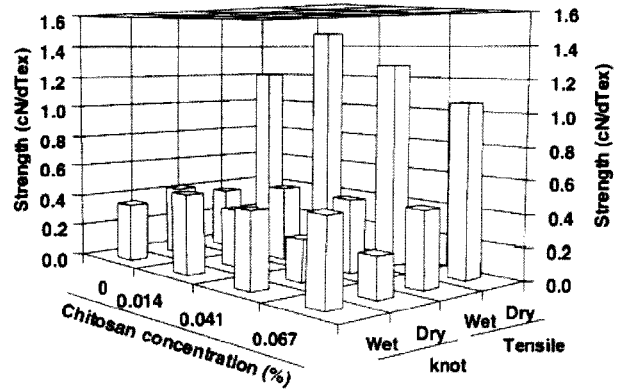


그림 5. 키토산 코트 알긴산 섬유의 섬유 특성.

하고 있기 때문이라고 생각되어진다. 또한 섬유 직경은 응고액에 키토산을 가하면 증가했다. 예를 들어 응고액에 키토산을 0.067% 함유했을 경우에는 19 μ m가 되어, 3%염화칼슘 수용액 뿐인 경우에 비해 약 4 μ m 두꺼워졌다. 키토산 코팅 섬유를 닦아낸 염색해본 결과 섬유 표면이 발색한 것으로부터 섬유 표면에 키토산이 코팅 되어져있는 것을 확인할 수 있다.

그림 5에 잡아당김, 결절강도를 건조·온운 상태에서 측정 한 결과를 나타낸다. 건조 상태에 있어서 늘어나는 강도는 1.0~1.5cN/dTex가 되어 키토산 농도에 의존했으나 온강도는 어느 쪽도 0.4cN/dTex였다. 한편, 결절 강도는 건조 상태(0.2~0.4cN/dTex)보다도 온운 상태(0.4~0.5cN/dTex) 쪽이 높아지는 특이한 성질을 나타냈다. 이것은 키토산이 알긴산 섬유의 표면을 이온성 상호작용에 의해 타이트하게 결합하고 있는 것에 기인한다고 생각한다.

이처럼 제작한 키토산 섬유나 키토산 코팅 알긴산 섬유는 이온 교환성도 있으므로 중금속 이온 제거나 항균 효과 지속에도 응용 가능할 것이다.

3. 키틴섬유

갑각류의 외피로 만든 키틴은 생체 적합성이나 생체 친화성을 갖고 있어, 의류용 기재 등 다방면에서의 이용 연구가 이루어지고 있다. 그러나 키틴은 강고한 결정 구조를 하고 있기 때문에 대부분의 유기 용매에 대해 녹지 않으며, 성형성이 부족한

메다가 화학반응에 의한 관능기 도입도 힘들었다. 이전 기산 등의 강산을 사용한 키틴 용액으로 키틴섬유의 방사가 이루어지고 있으나¹²⁾, 분자량의 저하나 안전성의 결여 등 다양한 문제를 수반한다. 앞서 증명한 것과 같이 Ca-MeOH는 키틴의 온화한 용매인 것에서 상술한 문제를 개선할 수 있을 것이라 기대된다.

α -키틴 섬유는 요소를 포함하는 α -키틴의 Ca-MeOH 용액을 도프액으로써 아세트산/메탄올 혼합용매를 용고액으로 하였다. 용고액에 v자관을 사용하는 것으로 자연 낙하를 이용하여 실에 다른 힘을 가하지 않고 용고시킬 수 있었다. 한편, 오징어 배골로 만든 β -키틴 Ca-MeOH 용액은 α -키틴섬유와는 전혀 다른 점성을 나타낸다. 이런 특이한 점성을 살려 $\varnothing 0.5$ mm의 1홀 노즐을 사용하여 약 50 cm의 에어젯을 설치하여 α -키틴섬유와 같은 용고액을 사용하여 방사했다. 그 방사선의 큰 특징은 1%정도의 극저농도 도프액을 사용하면서도 섬유를 방사할 수 있었다는 점이다. 얻어진 섬유는 백색으로 섬도는 α -및 β -키틴섬유로 각각 8.33 및 15.62dTex로 둘 다 광택이 풍부한 섬유였다. 이들 섬유의 FE-SEM 사진을 그림 6에 나타낸다. α -키틴섬유의 직경은 27 μ m였다. 또한 건조 및 온운 상태에서의 당김 시험 결과를 표 1에 나타낸다. 건조 상태에서의 당김의 강도는 α - 및 β -키틴섬유 각각 2.67, 1.13을 나타내며 기산을 사용한 섬유(인장 강도: 1~1.5cN/dtex, 신도: 3~8%)보다 훨씬 강도도 신도도 우수하며 면에 필적할 정도의 강한 섬유를 얻을 수 있었다.

4. 젤라틴 섬유

콜라겐은 동물의 피부나 뼈에 포함되어 있는 결합 조직을 구성하는 섬유성 단백질로, 분자량 30,000부터 80,000의 3중 나선 분자이다. 이것을 열 등으로 부분 가수 분해하여 하나의 쇠시슬로 만든 것이 젤라틴이다. 그 구성은 Gly-X-Y 트리플렛의

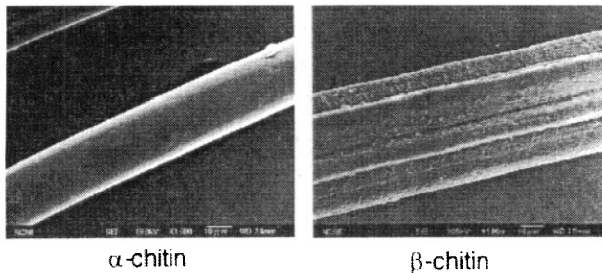


그림 6. α 및 β -키틴 섬유의 SEM사진.

표 1. 키틴섬유의 섬유강도

| 샘플 | 섬도(dTex) | 건조 | | | 온운 | | |
|------------------|----------|-------|----------------|-------|-------|-----------------|-------|
| | | 힘(cN) | 인장 강도(cN/dTex) | 신축(%) | 힘(cN) | 인장의강도 (cN/dTex) | 신축(%) |
| α -chitin | 8.33 | 23.57 | 2.67 | 11.44 | 12.38 | 1.40 | 9.22 |
| β -chitin | 15.62 | 17.65 | 1.13 | 4.25 | 48.27 | 3.09 | 10.91 |

반복에서 이루어지기 때문에 클리신이 1/3, 플로린 및 히드로키시플로린이 약 1/4를 차지한다. 젤라틴은 냉수에는 녹지 않으나 물을 자기 양의 6~8배 흡수하여 급속히 팽윤한다. 팽윤한 겔의 입자는 40~45°C의 용점 이상으로 올라갔을 때 녹아서 점착성 있는 용액이 된다¹³⁾.

젤라틴의 최대의 특징은 졸·겔 변환성에 있다. 젤라틴 용액을 냉각하면 계 전체로 퍼지는 가교 구조를 만들면서 거시적으로 겔을 형성한다. 이 겔은 가열에 의해 가역적으로 졸로 이행한다. EH한 젤라틴은 생체 내에 넣었을 경우 항원성이 낮으며 또한 종래의 생체 흡수성 의료용 재료(예를 들어 폴리글리콜산, 폴리유산, 콜라겐 등)에 비해 생체 흡수성이 매우 빠르기 때문에 안정성이 높다고 하는 생체 흡수성 재료로서는 매우 뛰어난 성질을 갖고 있다. 종래의 젤라틴은 스펀지나 필름 등에 이용 될 뿐이었다. 이것은 물과 접촉하면 바로 형태를 잃는 내수성이 나쁜 것이나 그럼에도 불구하고 젤라틴이 스펀지상의 지혈재로 오랫동안 애용되어져 온 것은 상술한 것과 같은 성질을 갖추고 있기 때문이다. 그러나 근래의 BSE문제나 디지털 카메라의 보급에 의한 인화지·필름 수요 감소 등으로 젤라틴의 수급 관계는 크게 흔들리고 있다. 우골에서 주로 만들었던 것을 대신하여 돼지가죽이나 생선으로 만든 젤라틴도 시장에 유통되어지고 있다. 그 중 물질을 섬유화함으로써 종래에 없던 용도가 뚜렷해지는 경우도 있으므로 젤라틴을 섬유화하는 것은 흥미로운 일이 분명하다.

4.1 젤라틴의 습식 방사¹⁴⁾

우리는 디메틸아세트아미드-염화리튬을 젤라틴의 용매로 하면 실온에 두어도 겔화하지 않는다는 것을 알아냈다. 이 새로운 용매계열에 젤라틴을 녹인 점성 있는 용액을 노즐에서 압출하여 에어젯을 경유하여 메탄올을 용고액으로 한 습식 방사에 의한 젤라틴의 섬유화에 처음으로 성공하였다. 얻어진 젤라틴 섬유는 물에 신속히 용해되기 때문에 글루털알데히드를 가교제로 사용하여 젤라틴 섬유의 불용화를 시험하였다. 글루털알데히드의 농도는 방사성에 매우 민감하여 그 농도가 너무 높으면 방사 원액이 겔화 하여 방사하지 못하였다. 방사 원액의 최적 농도는 젤라틴 25%, 글루털알데히드 0.085%였다. 메탄올로 처리하여 섬유 속에 디메틸아세트아미드와 염화리튬을 제거한 후, 이 섬유를 사용하여 부직포를 작성하여 내수성에 대해 검토해본 결과, 부직포의 내수성은 방사 원액의 조성이나 부직포의 작성 방법에 의존했다. 따라서 이 방법에 의해 만들어진 젤라틴 섬유는 다양한 섬유 집합체 등의 형상으로 만들면 치료 시에

튼튼하고 환부로의 장착성이 좋고, 사용 후에는 급속히 흡수되어지며 또한 안전성이 높은 성능이 요구되어지는 생체 흡수성 의료품으로의 응용을 기대할 수 있다.

그러나 이 방사 방법은 도프액 작성 및 응고액에 유기용매를 사용하는 것과, 방사 후의 섬유로부터 디메틸아세트아미드 등의 생체 적합성을 방해할 우려가 있는 물질을 완전히 제거하는 데에 막대한 노력을 들인 데에다가 얻어진 섬유 강도도 충분하지 않은 등 많은 문제를 안고 있는 것이었다.

4.2 젤라틴의 새로운 방사법¹⁵⁾

고농도의 젤라틴 수용액은 온도를 가하면 매우 점성이 있는 수용액이며 연사성을 갖고 있는 것에 착안하여 유리봉을 끌어올리니 실크 모양의 광택을 많이 내는 섬유를 얻을 수 있었다. 그래서 이 용액을 노즐에서 압출하여 감아올리는 장치를 작성하여 젤라틴 섬유를 얻었다.

이 방법의 큰 특징은 유기용매를 전혀 사용하지 않고 물만으로 젤라틴의 섬유화가 가능했던 점에 있다. 또한 물을 사용할 뿐이므로 환경에 부담이 적은 제조 프로세서라 말할 수 있다.

고농도 젤라틴 수용액이 노즐에서 압출되어지면 순간적으로 실이 되며 냉각에 따른 줄-겔 전이를 이용한 일종의 겔 방사법이라 할 수 있다. 이 방사법은 누에나 거미가 체내에 축적한 단백질 수용액을 토출구에서 공기 중으로 뿜어내 실을 만드는 것과 유사하다.

그림 7에서 젤라틴실의 표면 및 단면의 SEM사진을 나타내고 있다. 이 연구에서 얻은 섬유의 직경은 40~50 μm이며, 표면이 매끄럽고 또한 단면은 거의 완전한 원형이며 내부 구조도 균일했다. 또한 이 섬유는 수용성이기 때문에 가교제 및 가교 방법에 대해서도 검토한 결과 내수성 및 섬유 강도를 컨트롤 할 수 있는 것을 알아냈다. 미가교 및 가교 젤라틴 섬유의 응력-변형 곡선을 그림 8에 나타낸다. 4.1에서 서술한 습식 방사에서 얻은 섬유의 최대 점응력이 20MPa 정도였던 것에 비해 건식 방사에서 얻은 섬유는 미가교된 것이라도 80MPa를 나타냈다. GA를 사용한 외부가교에 대해서 검토한 결과, GA 농도가 0.01%일 때가 가장 높은 최대 점응력(180MPa) 및 영률(9.4 GPa)을 나타냈다. EH한 가교제로서 제폭시화합물을 사용하여 가교한 경우, 최대 점응력(370MPa) 및 영률(17.7GPa)이라는 비교적 큰 값을 나타냈다. 이것은 가교 반응이 섬유 내부에 있어서도 원활하게 진행했기 때문이라 생각할 수 있다. 또 GA를 사용하면 90~120%의 신도를 나타냈으나 제폭시의 경우에는 5%였다.

내수성은 섬유를 물에 침적하여 그 형태의 변화를 평가하였다. 미가교의 섬유는 침수 직후 순식간에 그 형태를 잃고 팽윤한 것에 비해, 제폭시로 가교한 섬유는 물 속에서 2~5일간, 0.01GA로 가교한 섬유는 물 속에서 14일간 정도 그 형태를 보존할 수 있었다.

이상에서처럼 젤라틴 수용액을 사용하는 방사법은 ①수용액

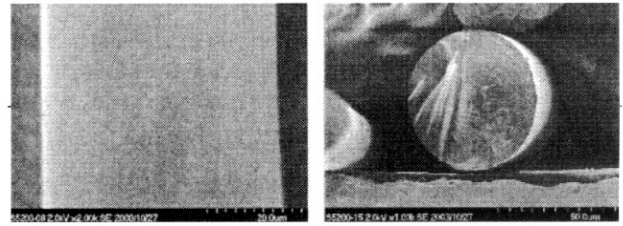


그림 7. 젤라틴 섬유의 표면(왼쪽) 및 단면(오른쪽)의 SEM사진.

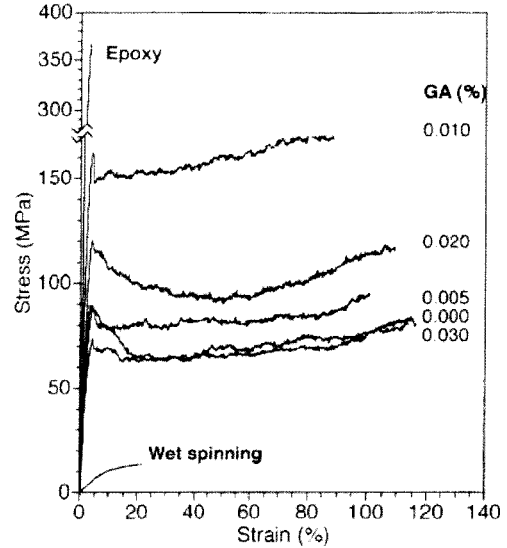


그림 8. 젤라틴 섬유의 S-s곡선.

으로부터의 방사라는 상식에서 벗어난 방사법이며 ②환경부담이 낮은 간단한 방법으로 ③가교제와 그 방법을 선택하는 것에 의해 섬유특성을 컨트롤 할 수 있었다.

가교제의 선택은 젤라틴 섬유의 용도에도 의존하므로 더욱 폭넓게 선택할 수 있도록 검토해 갈 필요가 있다.

젤라틴 섬유는 섬유, 식품, 의료용 재료, 접착제 관련 분야로의 응용을 생각할 수 있으나 각각의 분야에 있어서 섬유의 특성을 살린 용도 개발이 필요하다. 그 중에서도 식품 관계에 사용하기 위해서는 BSE 문제를 고려할 필요가 있으며 소 이외에서 나오는 젤라틴을 검토할 필요가 있다.

(번역: 베제대학교 이문수 교수)

참고문헌

- 1) H. Tamura, K. Tsuruta, K. Itoyama, W. Worakitkanchanakul, R. Rujiravanit and S. Tokura (2004) *Carbohydrate Polymer*, **56**, 205.
- 2) H. Tamura and S. Tokura (2002) *Mat. Sci. Eng.*, **C20**, 143.
- 3) 戶倉清一, 田村 裕, 特開2002-291461.
- 4) N. Iwasaki, S. Yamane, T. Majima, A. Minami, K. Harada, S. Nonaka, N. Maekawa, H. Tamura, S. Tokura, K. Monde and S. Nishimura (2004) *Biomacromolecules*, **5**, 828.
- 5) 戶倉清一, 田村 裕, 特開2002-128958.

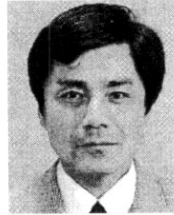
- 6) S. Tokura, and H. Tamura (2001) *Macromol. Chem. Symp.*, **14**, 189.
- 7) 戸倉清一, 田村 裕, 特願2003-318710.
- 8) S. Tokura, I. Nishimura, N. Nishi, K. Nakamura, O. Hasegawa, H. Sashiwa and H. Seo (1987) *Sen-i Gakkaishi*, **43**, 288.
- 9) A. Shirai, K. Takahashi, R. Rujiravant, N.Nishi and S. Tokura (1995) *The Versatile Environmentally Friendly Modern Materials*, pp.53-60, Penerbit Univ. Kebangsaan Malaysia.
- 10) H. Tamura, S. Okazaki and S. Tokura (2002) "Advances in Chitin Science". 5, Eds., K. Suchiva, S. Chandkrachang, P. Methacanon and M. G. Peter, Proceedings of the 5th Asian Pacific Chitin and Chitosan Symposium & Exhibition, pp.1158-160.
- 11) H. Tamura, Y. Tsuruta, K. Itoyama, W.Worakitkanchanakul, R. Rujiravanit and S. Tokura (2004) *Carbohydrate Polymer*, **56**, 205.
- 12) S. Tokura, N. Nishi and J. Noguchi (1079) *Polymer J.*, **11**, 718.

13 J. Feijen, J. Demeester and J. Dankert (1999) *Macromolecules*, **32**, 3325.

14) 戸倉清一, 田村 裕, 特許第3086822.

15) 戸倉清一, 田村 裕, 伊藤 昇, 特願2003-401583.

(본 총설은 일본섬유학회지 61권 1호에 게재된 것으로 일본섬유학회와 저자의 동의를 얻어 게재하였음)



HIROSHI TAMURA(田村 裕)

관서대학 공학부 공학박사

현재: 관서대학 공학부 교양화학교실

Tel: +81-06-6368-0871

Fax: +81-06-6330-3770

E-mail: tamura@ipcku.kansai-u.ac.jp