

# 알긴산 섬유

이범훈, 이수복, 김원근 · 텍산메드텍

## 1. 서론

알긴산은 해양생물의 하나인 갈조류에서 추출한 것으로 1881년 영국의 Standford에 의해 처음 발견되었다[1]. 알긴산은 Figure 1의 구조와 같이 만루론산(M) 블록과 글루론산(G) 블록 및 그 중간에 M/G 블록이 1,4-글리코시드로 결합된 공중합체이다. 분자 속에 우론산의 카르복시기(-COOH)가 있으므로 산의 성질을 나타내는데, 보통은 나트륨염(-COONa) 형태로 이용되고 있다. 인체에 무독성이며 가공하기가 쉽고, 물에 용해되어 고점성을 나타내므로 식품, 의약품, 섬유 공업에서 증점, 안정, 유화 등의 목적으로 사용되고 있다[2].

알긴산은 금속이온을 포집하는 성질을 가지고 있으므로 금속염과 가교결합을 형성시켜 겔화되는 중요한 특성을 가진다. M 블록과 G 블록은 금속이온과 결합되는 성질이 다르므로 M/G 비를 제어하는 것으로 겔 특성을 변화시키는 것이 가능하다.

알긴산 섬유는 이러한 겔화 특성을 이용한 것으로 알긴산의 나트륨 염 수용액을 염화칼슘용액 속으로 습식방사하여 쉽게 섬유화 될 수 있는 것으로 알려져 있다. 1860년 E.C.C. Stanford가 해조류로부터 알긴산을 추출한 이후 1940년 Speakman에 의하여 비스코스레이온과 유사한 물성을 보이는 calcium alginate 섬유가 처음으로 개발되었다. 개발 초창기에는 알긴산 섬유의 수용성을 이용하여 패턴용, 자수 지지체, burn out lace 물질의 지지체 등의 용도로 사용되었으나 물에 용해성이 우수한 PVA 섬유의 개발과 함께 경제성 측면에서 우위를 점하지 못하고 점차 시장에서 사라지게 되었다. 그러나, 나트륨이온과 칼슘이온의 치환으로 인한 겔화특성, 인체 무해성 등 알긴산 섬유가 가지고 있는 특성이 상처의 치유에 도움이 되는 것으로 알려지면서부터 창상피복재의 주된 소재로서 다시 주목받기 시작하였으며 hydrocolloid, foam type과 함께 3대 습윤계 창상피복재로서 자리매김하게 되었다.

최근의 섬유소재는 의류용에서부터 산업용소재에 이르기

까지 다양한 용도로 확대되어 사용되고 있으며 특히 소재의 고기능성을 통하여 고부가가치를 창출하기 위한 연구개발이 진행되고 있다. 그 중 의료용 섬유소재(medical textile)는 기존의 타 소재와 차별화를 두고 인체의 손상된 피부, 장기를 치유 또는 대체할 수 있는 소재로 관심의 대상이 되고 있다.

본 고에서는 자연순환형 섬유소재의 하나로 주로 지혈 및 창상피복재의 주요 소재로 사용되고 있는 알긴산 섬유의 기본적인 특성과 응용분야에 대하여 살펴보고자 한다.

## 2. 알긴산의 구조

알긴산은 만루론산 블록과 글루론산 블록 이 성분으로 구성된 직쇄상의 고분자이지만 천연물에서 생합성되므로 원료에 따라 구성 비율이나 배열순서가 불규칙적이다. 또한 M 블록과 G 블록 및 M/G 블록이 점성, 금속이온과 결합하는 성질, 겔화 특성 등 기본적인 물성에 많은 영향을 미치기 때문에 M 블록, G 블록 및 M/G 블록이 전체 고분자에서 차지하는 비율에 따라 구분하여 사용한다. 대표적으로 금속이온과

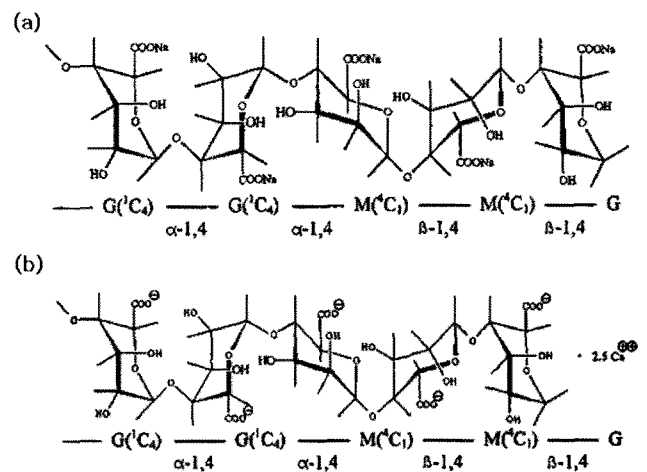


Figure 1. Chemical Structures of sodium alginate(a) and calcium alginate(b).

**Table 1.** Percentages of mannuronic acid and guluronic acid, and M/G ratios, of alginic acid from various commercial brownse\*weeds)

	Reference	Mannuronic acid (%)	Guluronic acid (%)	M/G ratio
<i>Ascophyllum rodosum</i>	(4)			1.56
	(5)			1.29
	(6)	64.5	35.5	1.82
	(6)			1.10 <sup>b)</sup>
	(7)	60.0	40.0	1.5
	(8)			1.85 <sup>b)</sup>
<i>Laminaria digitata</i>	(4)			1.45
	(7)			1.63
	(6)	53.7	46.3	1.16
	(6)			1.58
	(6)	59.0	41.0	1.43 <sup>b)</sup>
<i>Laminaria hyperborea</i>	(5)	38.3	61.7	0.62
	fronds (4)			1.35
	fronds (6)	56.0	44.0	1.28
	stipes (4)			0.65
	stipes (5)			0.40
	stipes (7)	30.0	70.0	0.43
	stipes (6)			0.37
	stipes (6)			0.46 <sup>b)</sup>
<i>Laminaria japonica</i>	(9)	69.3	30.7	2.26 <sup>b)</sup>
	basal part (9)			2.34-3.18 <sup>c)</sup>
	apical part (9)			1.61-2.02 <sup>c)</sup>
<i>Macrocystis pyrifera</i> ,				
	Australian (5)			1.38
	American (6)	61.0	39.0	1.56
	frond (9)			1.52
	stipe (9)	50.5	49.5	1.02
	air bladder (9)			1.41
<i>Undaria pinnatifida</i>	(9)			1.45-2.65 <sup>c)</sup>

<sup>a)</sup> Unless otherwise stated, the alginic acid samples were prepared in the laboratory from the appropriate seaweed.  
<sup>b)</sup> A sample of alginic acid made from a commercial alginate.  
<sup>c)</sup> The range shows seasonal variation during one year.

의 결합 성질을 살펴보면 글루론산 블록은 “egg box” 형태로 금속이온을 결합하는 성질을 가지고 있으나 만루론산 블록은 셀룰로스와 같은 구조를 가지고 단순히 카르복시기와 이온결합을 하는 것으로 상호 다른 성질을 보이고 있다[3]. 알긴산의 구조적 특징은 측쇄가 없는 직쇄형 고분자로 방사성을 가질 수 있다는 것이다. 알긴산은 대표적으로 *laminaria*, *macrocystis*, *sargassum*에서 다양한 salt 형태로 추출되고 수용성인 나트륨염 형태로 가장 많이 사용된다. Table 1은 대표적인 알긴산 원료물질에 대한 만루론산 블록과 글루론산 블록의 비를 나타낸 것이다.

### 3. 알긴산 섬유

#### 3.1. 알긴산 섬유의 제조

알긴산 섬유는 일반적으로 습식방사 방법을 사용하여 제조되는데 이 때 사용되는 방사원액은 알긴산의 나트륨염 형태인 알긴산나트륨을 주로 사용한다. 알긴산의 카르복시기를 나트륨으로 치환한 알긴산의 나트륨염은 수용성을 가지며 물에 녹아 고점도를 나타내므로 섬유로 제조하기에 적합한 성질을 가지고 있다. 알긴산 섬유를 제조하기 위하여 방사원액 제조과정, 습식방사 공정, 건조공정 등 각 공정별로 세부적으로 고려해야 할 사항이 여러 가지 있지만 그중 가장 중요한 요인은 원료의 선정이라고 할 수 있겠다. 알긴산 섬유를 제조하는데 사용되는 원료인 알긴산나트륨의 분자량, 화학적 구조가 알긴산 섬유의 방사성 및 물성에 크게 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 분자량이 높으면 분자간력이 높아 물성이 높은 섬유를 제조할 수 있으나 분자량이 높을수록 고농도의 용액으로 제조하기 힘들 뿐만 아니라 방사원액의 점도가 높아져 방사성이 떨어지는 단점이 있으므로 방사설비의 조건 및 섬유의 용도에 따라 적합한 원료를 선정하여 사용하여야 한다. 따라서 5~8%의 알긴산 나트륨을 증류수에 녹여 방사원액으로 사용하는 것이 일반적이며 이 때 사용하는 원료의 점도는 1% 용액이 40~100 mPa·s가 적합하다[10]. 이렇게 제조된 방사원액은 필터링 후 습식방사기를 통하여 calcium chloride를 포함하는 응고액 속으로 방사한다. 이후 연신, 수세, 건조 공정을 거쳐 Calcium alginate 섬유가 완성된다. 알긴산 나트륨은 2가 혹은 3가 금속이온과 결합하여 겔화되는 성질이 있는데 그중 칼슘 이온과 “egg-box” 형태로 결합력이 우수하며 특히 글루론산의 비율이 높을수록 결합력이 우수한 것으로 알려져 있다[11]. 따라서 응고액의 조성은 방사원액을 제조하는데 사용하는 원료에 따라 다르게 설정하여야 한다. 일반적으로 사용되는 범용 알긴산 나트륨은 Table 2에 나타낸 바와 같이 주로 날염공업과 식품의 원료로 주로 사용되고 있으며 대부분 품질은 Table 3에 나타낸 바와 같이 점도 중심으로 구분되어지고 있으나 상기에서 언급한 바와 같이 섬유를 제조하기 위한 원료로서의 알긴산 나트륨은 좀 더 세밀한 분석이 요구된다고 할 수 있다. Table 4는 텍산메드테크(주)에서 개발한 calcium alginate 섬유와 기준에 시판되고 있



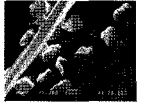

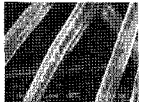

**Table 2.** Principal uses of alginate

End-uses	Percentage of the quantity of total demand
Textile printing	50
Food	30
Paper	6
Welding rods	5
Pharmaceuticals	5
Others	4

**Table 3.** Variation of viscosity (mPa.s) with concentration for sodium alginate solutions at 20 °C

Type of alginate	Concentration				
	1%	1.5%	2%	3%	4%
Very low viscosity	10	20	45	130	350
Low viscosity	20	60	180	650	2200
Medium viscosity	350	1800	6000	not measurable	
High viscosity	800	4000	9000	not measurable	

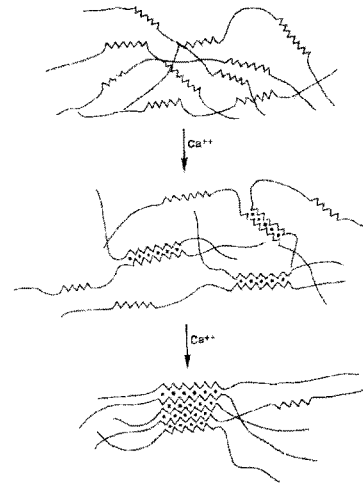
**Table 4.** Physical properties of calcium alginate fiber

Product	Algisite M	Kaltostat	AlgiCare
Brand	Smith&Nephew	ConvaTec	Texanmedtech
Denier(d)	2.2	2.6	3.0
Tenacity(g/d)	2.7	2.0	2.4
Elongation(%)	5.1	3.4	9.5
SEM image of cross-section (×1,000)			
SEM image of surface (×1,000)			

는 제품을 비교한 것이다. 2.2~3.0 denier의 섬도를 가지고 2.0 g/d의 tenacity를 보이며 비교적 낮은 신도를 나타내었다. 초창기 viscose rayon의 물성과 유사한 특성을 보이고 있으며 SEM을 통하여 모폴로지를 관찰한 결과 매끈한 표면을 가지고 라운드 형태의 단면을 갖는 전형적인 습식방사 형태의 섬유형상을 가지고 있음을 확인할 수 있었다. 특히 단면의 형태는 방사원액으로 사용되는 알긴산 나트륨의 종류, 방사원액의 농도, 응고 조건 등에 따라 다양하게 변화하는 것으로 관찰되었으며 최종의 목적으로 사용되는 창상피복재의 소재 특성에 맞추어 조절할 수 있을 것으로 판단된다.

### 3.2. 알긴산 섬유의 특성 및 응용

calcium alginate 섬유는 10% 정도의 칼슘을 함유하고 있으므로 난연성을 가지며 나트륨이온과 칼슘이온의 치환으로 인하여 물에 대한 용해도가 높아지는 특성을 가지고 있다.



**Figure 2.** Egg-box model for alginate gel formation.

calcium alginate 섬유 개발 초창기에는 이러한 특성을 이용하여 난연성 소재로 사용하거나 패던용, 자수 지지체, burn out lace 물질의 지지체 등으로 사용되었으나 1970년대 PVA(polyvinyl alcohol) 섬유의 개발과 함께 원료의 공급 불안정성과 경제적 측면으로 시장에서 사라지게 되었다.

그러나 1970년대 상처의 치유방법이 건조한 상태를 유지하는 것보다 습윤 상태를 유지하는 것이 상처치유에 더 용이하다는 것이 알려지면서부터 calcium alginate 섬유의 창상피복재의 소재로 새로운 응용에 대한 연구가 시작되었다. 이후 1990년까지 많은 연구결과 calcium alginate 섬유로 이루어진 부직포가 상처의 치유속도, 흉터나 자극 등 여러 면에서 기존에 사용되어오던 면거즈에 비하여 월등이 뛰어난 것이 밝혀지면서 새로운 섬유소재로 각광을 받기 시작하였다.

이러한 관점에서 calcium alginate 섬유의 특성을 살펴보면 수불용성 calcium alginate 섬유의 칼슘이온이 나트륨 이온과 치환되면 수용성을 가지며 칼슘이온과 나트륨이온이 적당한 비율로 존재할 경우 완전히 용해되지 않고 겔의 형태로 팽윤된 섬유로 존재하게 되는 특성을 가진다. 따라서 calcium alginate 섬유의 칼슘이온이 혈액이나 삼출물 중의 나트륨 이온과 치환되면 혈액이나 삼출물을 흡수하여 겔화되고 겔화된 섬유는 창면에 용이하게 부착되어 상처치유에 용이한 습윤환경을 유지시켜 주고 나아가 치환된 칼슘 이온은 혈액 응고인자의 하나로 상처의 지혈에 도움을 주는 작용을 하게 된다. 또한 창면에서 제거할 때 생리식염수에 녹아 창면에 부착된 섬유를 용해시켜 제거할 수 있는 등의 장점을 가지고 있다.

이와같이 calcium alginate 섬유의 나트륨 이온과의 치환 반응은 매우 중요한 특성으로 섬유 제조 시 미리 고려되어야

Table 5. Absorption properties of calcium alginate nonwoven







구분	Algisite M	Kaltostat	AlgiCare
흡수성(g/g)*	11.7	15.8	14.8
흡수성(g/g)**	13.1	19.9	16.5

Test methods for primary wound dressing(BS EN 13726-1:2002)

\* BS standard solution

\*\* 0.9% saline

Table 6. Calcium alginate wound dressings[14]

Products/Brand	Price	Features
 Restore Calcium Alginate Dressing / Hollister	(4×4")Box of 10, 57.95USD	<ul style="list-style-type: none"> <li>· High absorption dressing</li> <li>· Remains intact when saturated</li> <li>· Cost effective</li> <li>· Absorbs more exudate</li> </ul>
 Sorbsan Wound Dressing / Bertek Pharmaceuticals	(4×4")Box of 10, 63.95USD	<ul style="list-style-type: none"> <li>· For moderately to heavily exuding ulcers</li> <li>· Highly absorbent</li> <li>· Ideal for difficult-to-manage wounds</li> <li>· Superior conformability</li> </ul>
 Kaltostat Alginate Dressing / ConvaTec	(4×8")Box of 10, 206.0USD	<ul style="list-style-type: none"> <li>· Converts exudate to a gel/fiber mat</li> <li>· Soft, white, non woven dressing</li> <li>· Trauma-free removal, sterile</li> </ul>
 Nu-Derm Alginate Wound Dressing / Johnson & Johnson	(4×8")Box of 5, 37.95USD	<ul style="list-style-type: none"> <li>· Forms a hydrophilic gel at the wound surface</li> <li>· Outstanding absorbent capacity</li> <li>· Maintains integrity when wet</li> <li>· Can be easily cut or folded</li> </ul>
 Tegaderm High Gelling Alginate Dressing / 3M	(4×4")Box of 10, 49.95USD	<ul style="list-style-type: none"> <li>· Highly conformable</li> <li>· For use on heavily exuding wounds</li> <li>· High gelling properties</li> <li>· Removes easily and gently</li> </ul>
 AlgiSite M Calcium Alginate Dressing /Smith & Nephew	(4×4")Box of 10, 69.95USD	<ul style="list-style-type: none"> <li>· Comfortable, easy to remove</li> <li>· Conforms to wound contours</li> <li>· Highly absorbent, less fiber shed</li> <li>· Maintains a moist wound environment</li> </ul>

한다. 앞서 언급한 바와 같이 알긴산은 만루론산과 글루론산 두 블록으로 구성되어 있으며 이는 원료로 사용되는 해조류의 종류에 따라 차이를 확인하였다. 따라서 만루론산이 많은 원료로 만든 calcium alginate 섬유는 글루론산이 다량 함유된 원료로 만든 calcium alginate 섬유에 비하여 칼슘이온과 결합하는 능력과 힘이 약하므로 좀 더 빠르게 치환되고 겔화의 정도도 높은 것으로 확인되고 있다.

그러나 Table 5에서 보는 것과 같이 흡수성을 비교 분석한 결과 만루론산이 많은 원료를 사용한 Algisite M이 글루론산이 많은 원료로 사용하여 만든 Kaltostat 보다 다소 낮게 나타났는데 이는 Algisite M과 Kaltostat의 칼슘과 나트륨 이온의 농도 차이로 인한 것으로 보인다[12]. 이러한 경향은 BS EN 13726-1의 방법에서 제시한 0.37% 칼슘, 0.83% 나트륨 이온 혼합 용액을 대신하여 0.9%의 나트륨이온이 함유된 saline을 사용한 경우의 흡수성이 더 많은 것으로 충분히 확인이 가능하였다.

Figure 3은 칼슘이온과 나트륨이온의 교환 반응에 의한 calcium alginate 섬유의 겔화반응을 모식화한 것이다.

Table 6에는 대표적인 창상피복재의 종류와 특징을 나타낸 것이다. 세계적으로 알긴산 섬유를 이용한 창상피복재는 Acordis, Coloplast, Spenco, Smith & Nephew, Hartmann, Molnlycke, Kendall, Johnson & Johnson, Ferris, DeRoyal, Sween, Bertek, Bard, Invacare, ConvaTec, Hollister, 3M 등 선진 maker를 중심으로 활발히 개발되고 높은 가격으로 판매되고 있는 추세이다. 이러한 알긴산 창상피복재는 육창, 다량의 삼출액이 나오는 상처, 지혈용 등으로 높은 가격으로 전량 국내에 수입하고 있는 실정이며, 해마다 수입량이 증가되어 무역수지의 악화를 초래하고 있다. 국내에서는 텍산메드테크(주)에서 처음으로 양산화에 성공하였으며 기존의 수입 제품에 비하여 물성, 생물학적 안전성 및 동물실험 결과 동등 혹은 우위의 수준을 보이는 것으로 나타나 연내 상업화로 이어질 수 있을 것으로 예상된다[13].

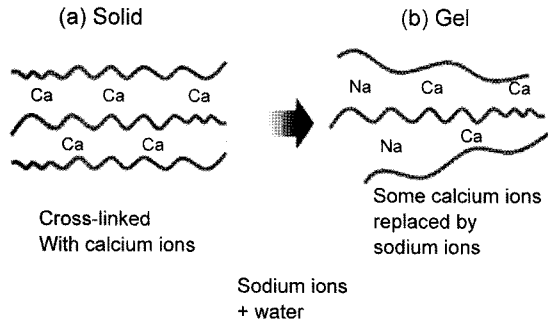


Figure 3. Principles of gel dressing based on alginates.

#### 4. 결론

최근에는 개인의 신체적 혹은 정신적 생활양식(lifestyle)의 개선을 도모하는 의약품으로 포괄적인 개념으로 삶의 질 향상에 기여하는 라이프스타일 의약품시장은 2000년 330억 불 규모로 추정되며, 2005년 630억 불, 2010년 980억 불로 연 12% 이상 급격히 성장할 것으로 전망되고 있다. 따라서 고도화 되는 사회와 복합적인 기능을 추구하는 소비자의 요구는 관련 업계가 한 가지 분야에만 머무는 것을 허용하지 않고 학문간, 업종간의 영역을 뛰어 넘어 활발하고 다양한 연구 개발을 해야 하는 당위성에 힘을 실어주고 있는 실정이다. 이런 사회의 흐름에 맞추어 삶의 질적 향상을 위한 연구개발은 질병을 진단하거나 치료하는데 사용되는 의료용 재료에까지 이르렀다. 따라서 자연의 환경과 삶의 질을 중요시 하는 세계적 추세에 따라 그동안 축적된 기술과 숙련된 인력으로 기존의 제품과 차별화된 고부가가치의 섬유 및 섬유 제품을 생산해야 할 것이며 이러한 제품의 개발이 보다 풍요로운 인간 생활에 공헌할 수 있을 것으로 사료된다.

#### 참고문헌

1. R. W. Moncrieff, 'Man-made fibers', Whitefriars Press Ltd., 300, 1975.
2. A. Steinbuchel and R. H Marchessault Ed. 'Biopolymers for medical and pharmaceutical application', 235, 2005.
3. A. Askar, *Alimnta*, **21**, 165 (1982).
4. A. Haug, B. Larsen and O. Smidsrod, *Carbohydr.Res.*, **32**, pp.217-225 (1974).
5. A. Penman and G. R. Sanderson, *Carbohydr.Res.*, **25**, 280 (1972).
6. A. Haug and B. Larsen, *Acta Chem.Scand.*, **16**, pp.1908-1918 (1962).
7. H. Grasdalen, B. Larsen and O. Smidsrod, *Carbohydr.Res.*, **68**, pp.23-31 (1970).
8. A. Haug, *Rep.Norw. Inst.Seaweed Res.*, **30**, 123 (1964).
9. M. H. Ji, et al., *Hydrobiologia*, **116**, pp.554-556 (1984).
10. Y. Qin, C. Agboh, X Wang and D.K. Gilding, *Chem. Fibers Int*, **46**, 272 (1996).
11. G. T. Grant, E. R. Morris, D. A. Rees, P. J. C. Smith and D. Thom, *FEBS Lett*, **32**, 195 (1973).
12. Y. Qin, *J. Appl. Polym. Sci.* **91**, pp.1641-1645 (2004).
13. S. B. Lee, et al, *Biomaterials Res.* **12**(4), pp.161-166 (2008).
14. <http://www.allegromedical.com>

#### ● 이 범 훈

1997. 한양대학교 섬유고분자공학과 졸업  
 1999. 한양대학교 섬유고분자공학과(석사)  
 2003. 한양대학교 섬유고분자공학과(박사)  
 2003-현재. 텍산메드테크(주) 연구소장

#### ● 이 수 복

1994. 한양대학교 섬유공학 졸업  
 1996. 한양대학교 섬유공학(공학석사)  
 2001. (주)효성 중앙연구소 책임연구원  
 현재. 텍산메드테크(주) 이사

#### ● 김 원 근

1995. 한양대학교 섬유공학 졸업  
 1997. 한양대학교 섬유공학(공학석사)  
 2001. 동우섬유 선임연구원  
 현재. 텍산메드테크(주) 책임연구원