

아크릴산 그래프트 중합시 첨가된 Chitosan이 면직물에 미치는 물성

김수미 · ¹송화순

숙명여자대학교 생활과학대학 의류학과
(2002. 7. 19. 접수/2002. 12. 7. 채택)

Physical properties of chitosan added on acrylic acid grafted cotton fabrics

Su Mi Kim and ¹Wha Soon Song

Dept. of Clothing and Textiles, Sookmyung Women's University
(Received July 19, 2002/Accepted December 7, 2002)

Abstract—Chitosan is known to be an excellent biocompatible natural polymer. Recently, with a growing interest of health and environment, chitosan which is good in no harmful effect on human body and environment, has been watched as the finish treatment of hygiene and pleasantness.

The purpose of this study is to develop multi-functional fabrics by chitosan added on acrylic acid grafted cotton fabrics. Therefore physical properties such as moisture regain, air permeability, whiteness, static voltage and tensile strength of chitosan added on acrylic acid grafted cotton fabrics were investigated. The results are as follows ;

According to increased chitosan's concentration, grafting yield was decreased. Therefore thickness of film by treated chitosan added on acrylic acid grafted cotton fabric became thin.

FT-IR spectra of chitosan add on acrylic acid grafted cotton fabric clearly showed peaks of COOH and NH₂. Moisture regain, static voltage of chitosan add on acrylic acid grafted cotton fabrics were increased than control. Air permeability, whiteness and tensile strength were decreased than control.

Keywords : chitosan, graft, moisture regain

1. 서 론

최근 건강·환경에 대한 관심이 크게 고조되면서 인체친화성 및 환경친화성이 높은 가공제의 개발 및 천연 가공제의 활용이 활발하다. 이 가운데, 천연 가공제인 키토산은 우수한 성능이 알려지면서 섬유분야에서는 섬유의 부가가치를 높이기 위한 복합기능화 가공제로 활발히 응용되고 있다.

키토산은 곤충·새우·게 등으로부터 연간 1천 억 톤 정도 생산되는 천연고분자 물질인 키틴을 탈아세틸화시켜 얻어지는 다당류로¹⁻²⁾, 묽은 산용액에 비교적 잘 용해하며 분자구조에 화학적으로 개질 가능한 일차 아미노기를 갖고 있다.

최근 키토산을 적용하여 발표되고 있는 연구들로 Norio³⁾ 등은 키토산의 제조 및 특성을, 김⁴⁾ 등은 키토산의 응용 방법을, 박⁵⁾, 임⁶⁾ 등은 키토산 처리시 섬유의 향미생물성에 대하여 보고하였다. 또한 키토산 처리시 섬유의 물성⁷⁻⁸⁾과 염색성에 대한 연구⁹⁾ 및 태변화¹⁰⁻¹¹⁾에 대하여 보고하였다.

¹Corresponding author. Tel. : +82-2-710-9462 Fax: +82-2-710-9479 ; e-mail : doccubi@sookmyung.ac.kr

그러나 지금까지 이루어진 대부분의 연구들은 키토산을 산 수용액에 용해시켜 섬유나 직물에 표면 처리하였으며 이 때, 저하되는 내구성을 보완하기 위하여 가교제를 도입하고 있다. 그러나 가교제 도입시에는 내구성이 향상되는 반면, 수분을 저하가 문제점으로 지적되고 있다.

따라서 본 연구에서는 면직물에 반응성이 좋은 일차 아미노기를 갖고 있는 키토산을 그래프트 중합시 첨가하여 수분을 향상 및 주요 물성 등을 고찰함으로써 고부가가치 다기능성 섬유소재 개발을 위한 새로운 방안을 제시하는데 있다.

2. 실험방법

2.1 시료 및 시약

시료는 염색견뢰도 시험용 첨부백포 면직물 (KS K 0905)을 사용하였고, 가공제로는 분자량이 약 8000인 키토산(신영키토산㈜)을 사용하였다. 사용된 시료의 특성은 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Characteristics of fabric

Fabric Weave	Denier		Fabric counts (thread/5cm)		Thickness (mm)
	Warp	Weft	Warp	Weft	
	Cotton Plain	36	36	141	

중합에 사용된 시약은 아크릴산(이하 AA, Junsei Chemical Co.)을 질소기류하에서 감압증류하여 사용하였고, Ceric ammonium nitrate(이하 CAN, Junsei Chemical Co.)는 정제없이 사용하였으며, 수산화나트륨은 1급 시약을 사용하였다.

2.2 실험 방법

1) 면직물의 AA 그래프트 중합 단독처리 및 키토산 첨가 그래프트 중합 처리

AA 그래프트 중합 단독처리 및 키토산 첨가 그래프트 중합 처리는 AA 20%, 개시제인 CAN이 $1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 로 용해된 중합용액(액비 1:60)에 키토산 농도(0.10, 0.25, 0.5, 0.75%)를 변화시켜 3구 플라스크에서 30분 침적시킨 후, 질소가스를 유입하면서 일정온도, 일정시간으로 그래프트 중합시켰다. 그래프트 중합이 완료된 면직물은 60 °C에서 2시간 수세 후, 초음파세척기(Ultrasonic, Josun Science Machine Co.)를 사용하여 50 °C에서 2시간

동안 처리하여 시료표면에 붙어있는 미반응 단량체를 제거하였다.

수세가 끝난 시료는 상온에서 건조시켜 항온항습실에서 24시간 보관 후, 다음 식에 의해 그래프트율을 구하였다.

$$\text{그래프트율(\%)} = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100$$

W_1 : 그래프트 중합 전의 건조 시료무게

W_2 : 그래프트 중합 후의 건조 시료무게

AA 그래프트 중합 단독처리 및 키토산 첨가 그래프트 중합 처리된 면직물은 수산화나트륨 3% (o.w.f.), 액비 1:100으로 상온에서 60분 동안 처리하여 COOH를 COONa로 치환하였다.

2) 표면형태 관찰 및 FT-IR 분석

AA 그래프트 중합 단독처리 및 키토산 첨가 그래프트 중합 처리시 키토산 농도 변화에 따른 면직물의 표면형태를 주사전자 현미경 (Jeol JSM-5410, JEOL Co.)을 사용하여 비교·관찰하였으며, 키토산과 AA의 그래프트 중합 반응을 확인하기 위하여 퓨리에 적외선 분광기(FT-IR, Spectrum ASCII peds 1.60)로 시료 표면의 특성 피크를 측정하였다.

3) 수분을 측정 : KS K 0220에 준하여 측정하였다.

4) 공기투과도 측정 : KS K 0570에 준하여 측정하였다.

5) 백도 측정 : ISO 105-J02에 준하여 측정하였다.

6) 마찰대전압 측정 : KS K 0555에 준하여 마찰대전압을 측정하였다.

7) 인장강도 측정 : KS K 0520에 준하여 인장강도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 키토산 농도에 따른 그래프트율의 변화

Fig. 1은 키토산 농도에 따른 그래프트율의 변화를 나타낸 것으로 키토산의 농도가 증가함에 따라 그래프트율은 감소하는 경향을 나타내고 있다.

이는 키토산의 농도를 고정시키고 AA 그래프트 중합시 아크릴산의 농도가 증가함에 따라 그래프트율이 증가한다는 김¹²⁾ 등의 연구결과로 추론해 볼 때, 키토산 농도가 증가함에 따라 그래프트율의

저하를 가져오는 것은 AA 그래프트 중합 반응시, 반응조의 AA 농도를 일정하게 고정시켰으므로 키토산의 농도가 증가되면 NH₂기가 상대적으로 많아져 결합반응을 저해하기 때문으로 생각된다.

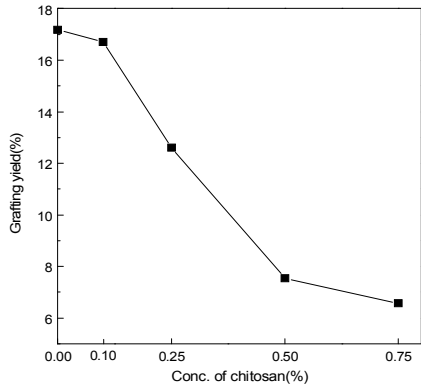


Fig. 1. variation of grafting yield on the conc. of chitosan

Fig. 1. Variaton of grafting yield on the conc. of chitosan.

3.2 주사전자현미경에 의한 표면형태

Fig. 2는 미처리, AA 그래프트 중합 단독처리

및 키토산 첨가 그래프트 중합처리한 면직물의 표면형태를 주사전자현미경으로 관찰한 것이다.

AA 그래프트 중합 단독처리는 거친 표면을 나타내고 있으나, 키토산을 첨가한 섬유표면은 전체적으로 균일한 막을 형성하고 있는 것으로 이는 김⁷⁾의 연구 결과와 같은 것으로 나타났다. 또한, 키토산 농도가 증가할수록 그래프트용의 저하로 인해 섬유표면에 고착되는 막의 두께가 얇아지는 것을 확인할 수 있다.

3.3 FT-IR 분석

Fig. 3은 미처리, AA 그래프트 중합 단독처리 및 키토산 첨가 그래프트 중합 처리한 면직물의 FT-IR 스펙트럼 분석에 의해 중합 및 키토산 부착을 확인한 결과이다.

AA 그래프트 중합 단독처리시 미처리에서 나타나지 않는 COOH의 C=O 신축진동에 의한 흡수띠가 1715cm⁻¹부근에서, COOH의 OH 변각진동에 의한 흡수띠가 1315~1400cm⁻¹에서 나타났으며, 키토산 첨가 그래프트 중합 처리시 키토산의 NH₂가 1560cm⁻¹부근에서 나타나, 키토산 첨가 그래프트 중합처리시 AA의 COOH기와 키토산의 NH₂기가 모두 도입되어 있음을 확인할 수 있다.

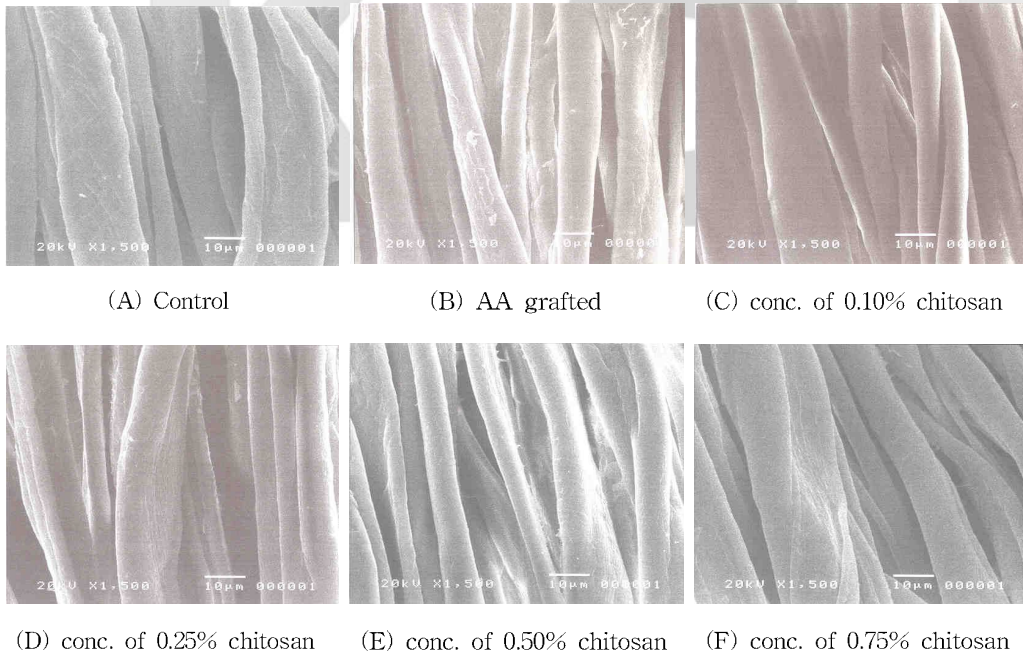


Fig. 2. Variation of fiber surface on the conc. of chitosan.

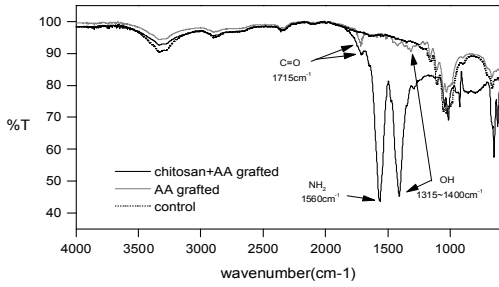


Fig. 3. FT-IR spectra of control, AA grafted, chitosan and AA grafted.

3.4 수분율

Fig. 4는 미처리, AA 그래프트 중합 단독처리, 키토산 첨가 그래프트 중합처리한 면직물의 수분율을 나타낸 것으로 미처리가 6.36%인 반면, AA 그래프트 중합 단독 처리는 7.44%이며 키토산 첨가 그래프트 중합처리시 8.17% 이상으로 미처리보다 증가하는 것을 알 수 있다.

이는 AA 그래프트 중합에 의해 아크릴산의 친수성기인 COOH기가 면직물에 도입됨과 동시에 첨가된 키토산이 수분율을 크게 향상시킨 것으로 생각된다. 또한, 키토산의 농도가 증가함에 따라 수분율이 다소 감소하는 것은 그래프트율이 키토산 농도가 증가함에 따라 감소하기 때문이며, 키토산 농도 0.10%에서 수분율은 8.94%로 가장 높게 나타났다.

따라서, 키토산을 산수용액에 용해시켜 섬유에 흡착시 내구성 증진방안으로 도입된 가교제가 수분율을 저하¹³⁾시키는 문제점을 개선할 수 있으리라 생각된다.

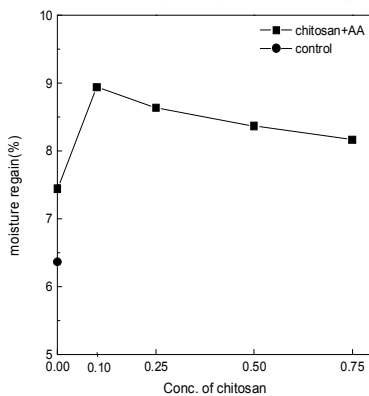


Fig. 4. Variaton of moisture regain on the conc. of chitosan

Fig. 4. Variaton of moisture regain on the conc. of chitosan.

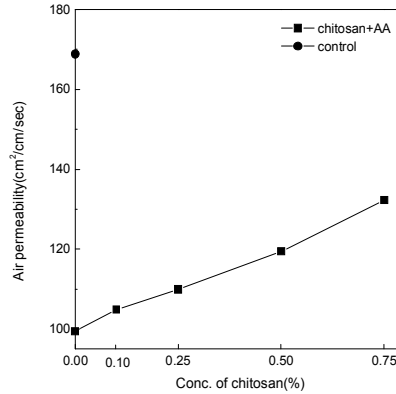


Fig. 5. Variaton of air permeability on the conc. of chitosan

Fig. 5. Variaton of permeability on the conc. of chitosan.

3.5 공기투과도

Fig. 5는 미처리, AA 그래프트 중합 단독처리, 키토산 첨가 그래프트 중합처리한 면직물의 공기투과도를 나타낸 것으로 미처리에 비해 AA 그래프트 중합 단독처리, 키토산 첨가 그래프트 중합처리시 모두 감소하는 경향을 나타내고 있으며, 키토산의 농도가 증가함에 따라 공기투과도는 증가한다.

이는 그래프트 중합처리에 의해 COOH기 및 키토산이 면섬유와 면섬유 사이의 공극을 매워 공기투과도가 미처리보다 크게 감소하는 것이며, 키토산 농도가 증가함에 따라 공기투과도가 증가하는 것은 그래프트율과 관련하여 키토산의 농도가 증가할수록 저하되는 그래프트율에 의해 면섬유와 면섬유 사이의 공극이 상대적으로 넓어져 공기투과가 점진적으로 증가하는 것이라 생각된다.

3.6 백도

Fig. 6은 미처리, AA 그래프트 중합 단독처리, 키토산 첨가 그래프트 중합처리한 면직물의 백도를 나타낸 것으로 키토산 농도 0.10%에서 90.8%로 백도가 낮게 나타났으나, 키토산의 농도가 증가함에 따라 백도는 키토산 농도 0.75%에서 96.1%로 백색에 가깝게 나타났다.

이는 AA 그래프트 중합 단독처리 및 키토산 첨가 그래프트 중합처리시 중합개시제로 사용된 CAN의 색상이 침착된 것이라 생각되며, 키토산 농도가 증가함에 따라 그래프트율이 감소하므로 백도가 향상되었다.

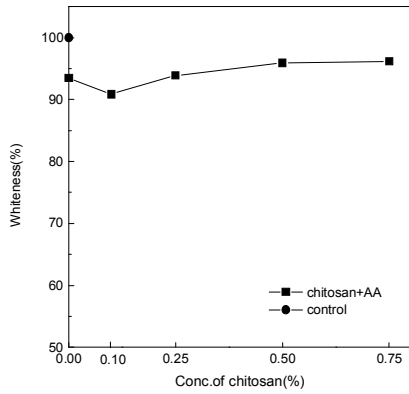


Fig. 6. Variaton of whiteness on the conc. of chitosan

Fig. 6. Variaton of whiteness on the conc. of chitosan.

3.7 마찰대전압

Fig. 7에 나타난 바와 같이 미처리와 AA 그래프트 중합 단독처리 및 키토산 첨가 그래프트 중합 처리시 마찰대전압의 차이는 거의 나타나지 않았다.

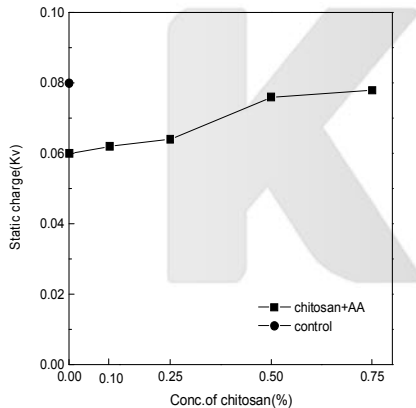


Fig. 7. Variaton of static charge on the conc. of chitosan

Fig. 7. Variaton of static charge on the conc. of chitosan.

이는 미처리 면직물의 수분율이 소수성 직물에 비하여 우수한 특성을 갖고 있으며, AA 그래프트 중합 단독처리 및 키토산 첨가 그래프트 중합처리에 의해 친수성기인 COOH기의 도입과 키토산이 갖는 보습성으로 수분율이 증가하였어도 전류의 방전량에서는 큰 차이가 없어 마찰대전압의 차이가 미비한 것으로 생각된다.

3.8 인장강도

Fig. 8은 미처리, AA 그래프트 중합 단독처리 및 키토산 첨가 그래프트 중합처리한 면직물의 인장강도를 나타낸 것으로 경사는 미처리보다 키토산 첨가시 다소 감소하였으나, 위사는 차이가 없었다. 또한 키토산의 농도가 증가함에 따라 인장강도의 차이는 거의 나타나지 않았다.

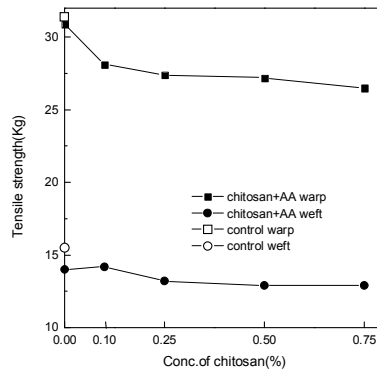


Fig. 8. Variaton of tensile strength on the conc. of chitosan

Fig. 8. Variaton of tensile strength on the conc. of chitosan.

4. 결 론

본 연구는 면섬유에 그래프트 중합시 키토산을 첨가하여 수분율 향상 및 주요 물성을 비교한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 키토산 첨가 그래프트 처리시 키토산 농도가 증가함에 따라 그래프트율이 감소하는 것으로 나타났다.
2. 표면형태는 AA 그래프트 중합단독 처리시 거친 표면을 나타내고 있으나, 키토산 첨가 처리시는 전체적으로 섬유표면에 균일한 막을 형성하고 있다.
3. FT-IR 스펙트럼 결과, 키토산 첨가 그래프트 중합처리시 면직물에 아크릴산의 COOH기와 키토산의 NH₂기가 도입되어 있음을 확인할 수 있었다.
4. 수분율은 미처리가 6.36%인 반면, AA 그래프트 중합 단독 처리는 7.44%이며 키토산 첨가 처리시는 8.17% 이상으로 미처리보다 증가하였다.
5. 공기투과도는 미처리에 비해 AA 그래프트 중

- 합 단독처리, 키토산 첨가 처리시 모두 감소하는 경향을 나타내고 있으며, 키토산의 농도가 증가함에 따라 공기투과도는 증가하였다.
6. 백도는 AA 그래프트 중합 단독처리 및 키토산 첨가 처리시 중합개시제로 사용된 CAN의 색상이 침착되어 미처리보다 낮으며 키토산 농도 0.75%에서 96.1%로 백도가 높게 나타났다.
 7. 마찰대전압과 인장강도는 미처리에 비해 거의 차이가 없었다.

참고문헌

1. 矢吹稔, キチン, キトサンのはなし, キチン, 技報堂出版.
2. キチン, キトサン 研究會, キチン, キトサンの實驗マニュアル, 技報堂出版.
3. Norio Nishi, Junzo Noguchi, Seiichi Tokura, Hiroyuki Shiota, Studies on chitin I. *Acetylation of chitin*, **11**(1), 1979, pp.27 ~32.
4. J. J. Kim, D. W. Jeon and J. S. Hong, "A suggestion on the chitosan application in the textile finishing and related sectors", *J. Korean Fiber Soc.*, **32**(8), 1995, pp.705 ~712.
5. S. M. Park, "Antimicrobial activity and physical properties of Nylon fabric treated with mixture of chitosan & collagan", master thesis, sookmyung women's university, korea, 1998.
6. H. H. Lim, C. W. Nam and S. W. Ko, "Spinning and properties of cellulose/chitosan blend fiber", *J. Korean Fiber Soc.*, **34**(7), 1997, pp.444~450.
7. S. M. Kim, "Antimicrobial activity and physical properties of acrylic acid graft nylon 6", master thesis, sookmyung women's university, korea, 1999.
8. P. K. Pak, B. O. Lee, H. C. Kim and T. W., "Multi-functional finish of automobile indoor PET fabrics", *J. Korean Fiber Soc.*, **35**, 1998, pp.506~514.
9. 신윤숙, 민경혜, 키토산 처리가 면 및 면혼방 직물의 염색성에 미치는 영향, 전남대가정과 학연구, 6, 1996, pp.19 ~24.
10. J. J. Kim, S. H. Kim and D. W. Jeon, "A study on the change of hand of chitosan-treated cotton fabric", *J. Korean Fiber Soc.*, **32**, 1995, pp.782 ~789.
11. J. J. Kim, D. W. Jeon and S. Y. An, "A study on the change of hand of chitosan-treated fabric", *J. Korean Fiber Soc.*, **34**, 1997, pp.614 ~621 .
12. Y. B. Kim, B. O. Jung, K. S. Kim, Y. S. Kang and K. H. Kim, "Graft Copolymerization onto Chitosan and Acrylic Acid by Using", *Polymer(Korea)*, **12**(8), 1988, pp.678 ~685.
13. S. N. Pandey and C. R. Raje, Migration of Crosslinking Reagrnts in Cotton Fabric During Resin-Finishing Treatments, *Text. Res. J.*, **50**(9), 1980, pp.525 ~530.