한국염색가공학회지
Vol. 20, No. 3, pp.31~38(2008. 6)

〈연구논문(학술)〉

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

정영진† · 안병재 · 김홍성 · 최해욱 · 이언필 · 이재호 · 김한도[1] · 박수민[1] · 김성동[2]

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

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

Young Jin Jung†, Byung Jae An, Hong Sung Kim, Hae Wook Choi, Eon Pil Lee, Jae Ho Lee, Han Do Kim[1], Soo Min Park[1] and Sung Dong Kim[2]

Dept. of Biomaterials Engineering, College of Natural Resource & Life Science, Pusan National University, Miryang, 627-706 Republic of Korea
[1]Dept. of Organic materials system Engineering, Pusan National University, pusan 609-735 Korea
[2]Dept. of Textile Engineering, Konkuk University, Seoul, 143-701 Korea

(Received: March 31, 2008/Revised: June 11, 2008/Accepted: June 13, 2008)

Abstract— Regenerated composite fibers were prepared from solution of styela clava tunics(SC) and poly vinyl alchol(PVA) using N-methylmorpholine-N-oxide(NMMO)/water(87/13)(wt%/wt%) as a solvent by dry jet-wet spinning. Structure and physical properties of regenerated composite fibers were investigated through birefrngence, x-ray diffratograms, tenacity, fibrillation and SEM. Optimal blend ratio of SC/PVA for mechanical properties of composite fibers was 70/30 and total weight was 4wt% concentrations in NMMO/H_2O solvent system. Crystallinity index of composite fibers were decreased as the PVA contents increased. Fibrillation of 10~20wt% PVA blended fibers were occurred less than pure SC fiber. Shape of composite fibers were a circle cross section within 10wt% PVA content. But the cross section of fibers were changed as crushed flat with the PVA contents increased.

Keywords: *NMMO/H_2O, chemical cellulose, styela clava, PVA, composite fibers*

1. 서 론

미더덕(*Styela clava*)은 척색동물문 미색동물아문에 속하는 해양생물로서 1980년대 중반부터 양식이 시작되면서 2001년에는 국내에서 약 15,000톤이 생산되었다. 단단한 외피를 제거하고 근막체를 생으로 먹거나 염지하여 즐겨먹는 독특한 향과 맛으로 인해 식품에 널리 이용되고 있다[1,2]. 현재까지는 식품으로서의 이용 외에는 특별한 기능성 소재로의 개발이 되어 있지 않으므로 미더덕 껍질은 전량 폐기물로 바닷가 등에 버려져 환경오염의 문제로 대두되고 있다. 국내에서는 식품으로서의 미더덕에 관한 연구는 스테롤함량 및 계절에 따른 영양 성분 조성의 변화등 주로 성분에 대한 연구가 대부분이다[3]. 최근 외국에서는 미더덕 유래 용혈성 항균펩티드에 대한 연구보고가 있고, 발생생물학, 면역 화학분야에서 미더덕으로부터 추출한 콘드로이틴황산을 이용한 기능성 화장품, 암세포주에 대한 항암활성, 세포독성 등[4-7]의 황산다당류에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 미더덕과 유사한 우렁쉥이 껍질의 경우[8] 건조표피를 기준으로 50~60%의 셀룰로오스 함량과 900~3500(DPw)정도의 높은 중합도를 가진다.

미더덕은 다른 해양동물과 다르게 피부 각질에 치밀한 구조의 섬유질로 이루어져 있는데 식물성 셀룰로오스와 유사하게 β-1,4결합으로 되어있는

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

www.kci.go.kr

것으로 알려져 있다[9]. 미더덕의 피부 각질에서 얻은 셀룰로오스 막은 외면과 내면으로 구분되며 외면은 비교적 거칠고 활택이 없으며 뭉쳐진 셀룰로오스의 돌출과 골 구조로 조직 내에서 점차적으로 서서히 흡수되는데 비하여 내면은 매우 질기고 활택이 있으며 미세한 섬유상의 구조로 조직 내에서 쉽게 흡수되지 않고 혈관의 신생이나 골조직을 형성한다는 보고가 있다[10].

미더덕은 84%의 수분과 16%내외의 조지방 및 조회분을 함유하며 계절과 해역에 따른 성분 변화는 없다. 글리코겐 성분은 산란기인 7월에 최소이며 8월에 증가하고 단백질은 역 상관관계를 나타내고 있으며, 지질 조성은 비극성 53.3-69.2%, 극성 30.8-46.6%이며, 총지질에 대한 지방산 조성은 폴리엔산(polyenes)이 절반 이상이고 포화산(saturates) 및 모노엔산(monoenes)의 순이다. 유리아미노산은 타우린(taurine), 글루타민(glutamic acid), 프롤린(proline) 및 글리신(glycine) 등인 것으로 알려져 있다.

셀룰로오스를 용해시킬 수 있는 용매를 선정할 때 고려해야할 사항은 셀룰로오스의 농도가 높아야 하고, 값이 비교적 저렴하고, 사용하기에 안전해야 하며, 용액을 만들기가 간단하고, 회수 및 재사용이 가능해야하는 등이 있다. 시도된 여러 가지 아민옥사이드[11-14] 중에서 셀룰로오스 용매로 가장 바람직한 것이 N-methylmorpholine N-oxide(NMMO) 이다.

NMMO의 셀룰로오스 용액으로부터 방사된 섬유가 각광을 받는 근본적인 이유는 인체에 대한 무독성, 생분해성, 회수 및 재사용 등의 환경적인 면에서의 장점과 섬유의 촉감과 태가 뛰어난 점, 강도가 높고 특히 습윤강도가 높고, wash & wear성이 우수한 점 등이 있기 때문이다. 그러나 많은 장점에도 불구하고 이 공정으로 제조한 섬유는 습윤 상태에서 외부 마찰을 받을 경우 섬유표면의 피브릴이 벗겨져 나오는 것으로 알려져 있다. 표면의 피브릴은 촉감과 외관상의 변화를 일으킬 뿐 아니라 강도 저하를 초래하는 등 품질관리에 어려움을 일으킨다. 이러한 문제를 해결하기 위해서 라이오셀 섬유 제조시 폴리비닐알코올(PVA)을 블랜드(blend)하는 방법이 제안되고 있다.

본 연구에서는 폐기물로 처리되는 미더덕 껍질의 천연자원을 새로운 재료로서 재활용 하고저 NMMO를 용매로 사용하여 미더덕껍질을 정제하여 얻은 화학 셀룰로오스와 PVA를 혼합하여 방사용액을 제조하고, 기격(air-gap)을 변화 시키면서 건습식방사법으로 방사하였다.

새로운 미더덕 껍질의 재생 셀룰로오스의 산업적 용도와 생체재료로서 활용할 수 있도록 친수성 고분자인 PVA를 일정한 비율로 혼합한 복합섬유의 방사성, 결정구조, 기계적 물성 및 피브릴화 현상 등을 조사 분석함으로서 그 가능성을 검토하고저 하였다.

2. 실 험

2.1 시료 및 시약

미더덕 껍질의 화학 셀룰로오스는 펄프용 크라프트 공정을 준용하여 제조한 것으로 (주)위드원으로부터 건식분말을 제공 받아 사용하였고, 목재 펄프 셀룰로오스 (DPw=2770, α-cellulose 함량은 97%)와 셀룰로오스용 용매(NMMO/H_2O)는 (주)효성으로부터 제공 받아 사용하였다. PVA(Mw=70.000~100.000)은 Aldrich사, 산화방지제인 n-propyl gallate는 Sigma사로부터 구입하였다. LiCl은 100 ℃에서 24시간 진공건조한 후 사용하였고, DMAc, n-heptane, CCl_4 등 기타 시약은 1급을 그대로 사용하였다.

2.2 복합섬유의 제조

고체상의 NMMO/H_2O를 소정량 분쇄한 후 용매에 대한 혼합물의 중량이 4wt%가 되도록 조정하고, 미더덕 껍질 분말과 PVA의 혼합 비율(wt/wt)이 10/0, 9/1, 8/2, 7/3, 6/4 및 5/5가 되도록 평량한 후 산화방지제 n-propyl gallate를 0.5wt%를 첨가하여 110 ℃에서 1시간 처리하여 완전히 용해시킨다. 직경 1.0 mm, 길이가 30 mm인 3구의 세라믹노즐로부터 기격을 10 cm, 20 cm 및 30 cm로 하여 방사한 시료를 20 ℃의 증류수를 응고욕으로 한 욕조에 침지하여 응고시킨 후 수세, 건조하여 실험에 사용하였다.

2.3 복굴절률 측정

복굴절률은 Nicon 편광현미경을 편광 조건으로 만든 후 시료를 올려서 두께를 읽은 다음 GIF filter와 Senarmont compensator를 끼우고 retardation을 구하여 이것을 시료의 두께로 나누어 산출하였다.

2.4 X-ray 회절 분석

미더덕 껍질의 화학 셀룰로오스를 용해하여 방사한 재생섬유와 PVA를 혼합한 복합섬유의 결정 구조를 확인하기 위하여 Rigaku III diffractometer (Rigaku Corp. Japan)를 사용, Cukα-1 radiation에서 40 kV, 30 mA로 Scan Range는 5-40°, Scan Speed는 10°/min로 설정하여 결정구조를 분석하였다.

www.kci.go.kr

2.5 인장시험

인장시험은 United UTM(SSTM-1, USA)을 사용하여 표준상태에서 시료를 시험편의 길이 5 cm, 파지거리 2 cm로 하고, 5 kg의 load cell, 인장속도 5 mm/min으로 하여 인장강도 및 신도를 측정하였고, 습윤상태의 측정은 20 ℃의 증류수에 24시간 침지한 후 과잉의 수분은 whittman paper로서 압착하여 제거한 후 측정하였다.

2.6 피브릴 시험 및 SEM관찰

피브릴 발생은 200 ml 플라스크에 50 ml의 증류수와 각각의 섬유 1 g을 넣고 자석식 교반기에서 마그네틱 bar를 사용하여 동일한 조건으로 일정 시간, 일정 속도로 회전시킨 후 표면에 나타나는 피브릴화 현상과 PVA의 혼합비율에 따른 방사 후 섬유들의 표면 및 단면을 전자주사현미경(HITACH S3500N, Japan)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 방사용액의 특성 및 복굴절율

NMMO를 용매로 사용한 셀룰로오스 섬유의 방사용액 점도와 전단응력과의 관계는 전단속도가 증가함에 따라 점도가 감소하는 Non-newtonian거동을 나타내므로 외부에서 가해지는 전단에 의하여 용액내의 셀룰로오스 분자쇄는 외력방향으로 배열하는 배향된 구조를 형성하는 것으로 알려져 있다. 방사공정에서는 점도의 감소 현상이 인장에 의하여 일어나고 분자쇄의 배향은 섬유축 방향으로 배열되므로 따라서 방사방법, 인장속도, 기격 등을 변화시키면 배향이 다른 섬유를 얻을 수 있다. 건습식방사에서는 방사구와 응고욕 표면사이에 일정한 길이의 기격을 두게 된다. 기격에서는 방사구로부터 토출된 방사용액이 응고욕으로 들어가기 전에 권취롤러에서 가해진 인장력에 의해 인장된다. 따라서 용액내의 셀룰로오스 분자쇄는 인장에 의해서 섬유축방향으로 배향되어 응고욕에서 응고된다.

미더덕껍질을 정제하여 만든 화학 셀룰로오스와 PVA를 혼합한 시료를 방사용액으로 제조하였을 때 그 혼합비율(wt%/wt%)이 SC/PVA(70/30) 까지는 매우 원활하게 방사를 할 수 있었어나 PVA 비율이 증가할수록 방사성이 불량하였고, 혼합비율이 40/60에 이르렀을 때에는 섬유형성이 불가능 하였다.

복굴절율은 토출량, 권취속도 및 기격 등의 방사조건에 따라 배향이 달라지므로 셀룰로오스 섬유의 복굴절율도 달라진다. 토출량과 권취속도에 따라 결정되는 일정한 방사견인비의 건습식방사조건에서는 기격에 따라서 섬유의 직경이 크게 변화되고 기격의 거리가 길수록 높은 배향으로 복굴절율도 증가하게 된다. 기격에 따른 섬유의 직경이 감소하는 경향은 방사구로부터 일정한 거리 까지는 용융체 흐름의 선속도 변화율이 증가하고 동시에 섬유의 직경이 감소하는 신장변형이 발생하지만 일정 구간 이상의 기격에서는 용융체의 선속도 변화율이 거의 없으며 따라서 섬유의 직경도 변화지 않는 것으로 알려져 있다[17].

Fig.1에는 미더덕 껍질의 화학 셀룰로오스와 PVA를 혼합한 복합섬유의 제조에 기격을 0 cm, 10 cm, 20 cm 및 30 cm로 하여 방사한 시료들의 복굴절율을 나타낸 것이다. 전체적으로 섬유의 복굴절율이 최초 0~20 cm 구간까지 크게 증가한 것은 용융체의 선속도 변화율이 크게 되면서 섬유의 직경이 감소하고 방사견인비의 증가로 배향이 높아져서 일어난 결과이며, 기격의 거리가 30 cm에 이르러서는 선속도의 변화율이 낮은 상태에서 응고속도가 빠르게 되어 섬유의 직경 감소와 배향의 증가가 크게 없었기 때문으로 생각된다. PVA의 혼합비율이 증가할수록 복굴절율은 감소하는 경향을 나타내지만 PVA가 30wt% 혼합된 시료에서는 높게 나타났다. 이것은 비교적 유연한 PVA분자가 적당량으로 배합되는 경우 용매에 용해된 PVA분자가 셀룰로오스 분자와 상호작용으로 수소결합 또는 van der Waals 결합에 의한 물리적 가교결합으로 섬유의 미세구조에 재배열을 일으키면서 배향성을 향상시킨 결과로 생각된다.

Fig. 1. Effect of air-gap distance on the virefringence of styela clava tunics/PVA composite fibers.

www.kci.go.kr

3.2 X-선 회절분석

셀룰로오스 I 의 결정구조는 천연 셀룰로오스의 결정구조로서 목면의 경우에는 X-선 회절을 측정하였을 때 2θ=14.7°와 16.8°에서 각각 (101)면 및 $(10\bar{1})$면의 피크가 doublet으로 나타나고 22.7°에서 (002)면의 피크가 singlet으로 강하게 나타난다. 목재 펄프의 셀룰로오스 I 의 경우 14.6°와 16.4°에 doublet, 22.6°에 singlet의 피크가 나타난다. 셀룰로오스Ⅱ의 구조로서 목면의 경우 12.3°에 (101)면에 singlet 와 20.8°와 21.8°에 각각 $(10\bar{1})$면과 (002)면의 doublet가 나타나고 비스코스레이온의 경우 12°에서 (101)면의 singlet피크와 20°와 21.7°에서 각각 $(10\bar{1})$면과 (002)면의 피크가 doublet으로 나타나는 것으로 알려져 있다[15].

Fig.2는 목재 펄프 셀룰로오스 분말과 미더덕 껍질로부터 제조한 화학 셀룰로오스 분말 및 미더덕 껍질의 화학 셀룰로오스를 NMMO를 용매로 하여 방사한 미더덕 껍질의 재생 셀룰로오스 섬유에 대한 X-선 회절결과를 나타낸 것이다. 미더덕 껍질의 경우 2θ=14.6°와 16.4°에 각각 (101)면 및 $(10\bar{1})$면의 피크가 doublet으로 나타나고 (002)면에 해당하는 22.4°에 약한 피크와 22.8°에 강한 singlet의 회절피크가 나타났다. 이것은 미더덕 껍질로부터 분말을 제조하는 과정에서 단백질 성분을 제거하기 위하여 사용한 NaOH로 인하여 부분적으로 셀룰로오스Ⅱ 구조가 형성되어 셀룰로오스 I 과 Ⅱ가 혼재된 구조로 생각된다. 미더덕 껍질의 재생 셀룰로오스 섬유의 경우 12°에 (101)면에 singlet, 20°에 (101)면과 21.7°에 (002)면의 doublet피크로 셀룰로오스Ⅱ의 구조를 나타내었다. 목재 펄프의 경우 전형적인 셀룰로오스 I 의 구조를 확인할 수 있었다. Fig.3은 미더덕 껍질의 화학 셀룰로오스 및 여러 가지 비율의 PVA와 혼합한 복합섬유의 X-선 회절 결과를 나타낸 것이다. 복합섬유들의 회절피크는 비스코스 레이온의 결정구조와 같이 12°에 (101)면의 singlet피크와 20°에 $(10\bar{1})$면과 21.7°에 (002)면에 해당하는 doublet피크가 나타나는 셀룰로오스Ⅱ의 구조라고 생각 된다. PVA의 혼합비율이 증가할수록 피크가 약하게 되어 비결정영역이 증가하고 결정영역은 감소하는 경향을 나타낸다.

X-ray 회절 피크로부터 구한 결정화도는 Segal등[16]이 제안한 방법, 즉 (002)면 피크 (cell I : 2θ = 22.6°, cell Ⅱ: 2θ = 21.7°)와 amorphous background (cell I : 2θ = 19°, cell Ⅱ: 2θ = 16°) 의 높이로부터 아래의 식(1)에 의하여 구한 결정화도 지수를 Table 1에 나타내었다.

$$\text{crystallinity}(\%) = (I_{002} - I_{am}) / I_{002} \times 100 \quad (1)$$

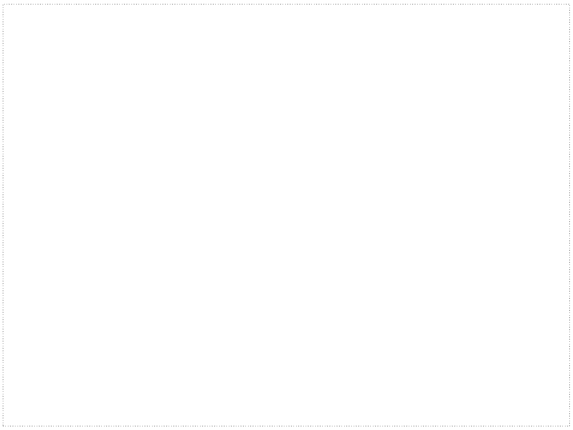

Fig. 2. X-ray diffractorgrams of wood pulp powder and styela clava tunics powder and fiber.

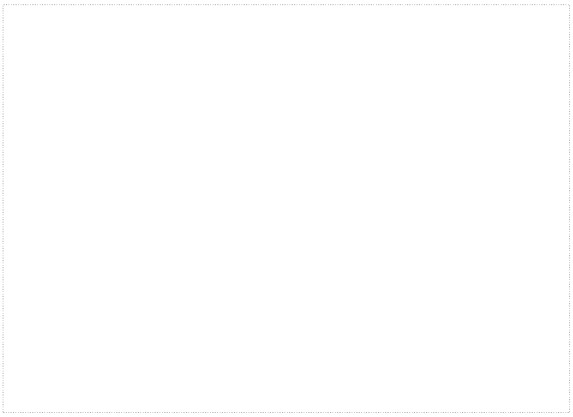

Fig. 3. X-ray diffractorgrams of composite fibers which were prepared by dry-wet spinning at 30 cm air-gap distance.

Table 1. The value of crystallinity calculated from X-ray diffractograms of styela clava tunics powder, wood pulp powder, and SC / PVA composite fibers

Test specimen		X-ray crystallinity index (%)
Wood pulp powder		78.49
Styela clava tunics powder		76.41
Composite fibers(SC/PVA)	SC 100%	75.40
	90 / 10	69.38
	80 / 20	68.96
	70 / 30	72.84
	60 / 40	67.82
	50 / 50	66.62

www.kci.go.kr

3.3 기계적 성질

재생 셀룰로오스 섬유의 기계적 성질은 방사조건에 큰 영향을 받는다. Ziabick[17]는 셀룰로오스의 농도, 사용용매의 종류, 용해온도, 방사속도, 연신비, 응고욕의 온도및 조성, 노즐의 직경 등을 방사조건에 주된 요소로서 다음과 같이 기술하고 있다. 일반적으로 섬유분자의 배향은 연신에 의하여 결정되며 연신비가 증가할수록 배향성은 증가하며 동일한 연신비에서는 방사용액의 농도가 높을수록 배향도와 복굴절율이 증가하고 탄성계수 및 절단강도가 향상된다. 그러나 방사한 섬유의 경우 연신비가 증가하면 연신에 의하여 배향도가 증가되어 절단신도는 감소한다. Fig. 4와 5는 미더덕 껍질의 화학 셀룰로오스와 PVA의 혼합비율을 달리한 복합섬유들의 건조상태와 습윤상태의 절단강도를 나타낸 것이다. 토출량과 권취속도를 일정하게 유지하고 기격을 10 cm, 20 cm 및 30 cm로 변화시킨 것으로 기격이 10 cm에서 20 cm로 증가할 때는 절단강도가 대체로 증가하지만 30 cm에 이르렀을 때는 거의 같거나 약간 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 방사용액의 농도가 용매에 대한 무게비로 4wt%로 낮은 농도로 인하여 기격과 방사속도를 높일 수 없고, 또한 PVA를 과량으로혼합한 방사용액은 점도가 높아서 방사용액의 농도를 더 이상 높일 수 없는 방사조건에 영향을 받은 결과이다.

PVA의 혼합비율(SC/PVA=70/30)이 30wt% 이하에서는 방사성이 양호하였으나 40wt%이상에서는 불량하였고 절단강도도 감소하고 60wt%에서는 방사가 불가능 하였다. 이것은 고분자를 혼합할 때 한 성분이 일정량 이상의 임계농도를 초과하면 두 성분 사이에 상용성의 차이로 용해과정에서 균일한 혼합이 일어나지 않고 해당 고분자의 입자간 뭉침현상이 발생하기 때문이다. PVA의 혼합비율이 10~20wt%에서는 복합섬유의 기계적 성질의 차이는 별로 없지만 30wt%에서는 건조및 습윤상태 모두 절단강도가 향상되었다. 이것은 두 성분의 적절한 비율로 혼합하였을 때 용매와의 작용에 의하여 두 고분자 상호간에 양호한 상용성과 균일한 분산이외에도 PVA와 미더덕 껍질의 셀룰로오스 사이에 수소결합을 형성하여 기계적 성질을 개선할 수 있을 것으로 생각된다. Fig. 6과 7은 PVA의 혼합비율을 달리한 복합섬유의 건조 및 습윤 상태에서 절단신도의 변화를 나타내었다. 절단강도에서와 같이 PVA의 혼합비율이 높을 경우에는 고분자간의 뭉침현상과 불균일한 혼합으로 신도가 감소하는 경향을 나타내었다. PVA를 10wt% 혼합한 시료에서는 기격에는 관계없이 높은 절단신도를 나타내었다. PVA를 30wt% 혼합한 시료에서는 배향성의 증가로 절단강도는 증가하고 절단신도는 감소하는 일반적인 현상을 확인할 수 있었다.

3.4 피브릴화 및 SEM 관찰

NMMO를 용매로 사용하여 제조한 재생 셀룰로오스 섬유는 많은 장점을 가지고 있으나 습윤상태에서 기계적 마찰에 의하여 발생하는 피브릴화 현상은 제조공정에서 큰 문제점으로 지적되고 있으며 그 원인은 섬유의 비결정영역에 물이 침투하여 피브릴간의 수소결합이 파괴되기 때문이라고 알려져 있다[18]. 따라서 피브릴 발생을 억제시키기 위한 방법으로 수소결합을 약화시키는 물분자의 침투를 어렵게 하도록 피브릴간의 가교결합을 유도 하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 결정배향도가 증가하면 피브릴화가 더 많이 발생하며 라이오셀 섬유의 경우 결정사이의 상호결합이 비스코스 섬유

Fig. 4. Tensile strength at dry state as a function of PVA content on various air-gap distance.

Fig. 5. Tensile strength at wet state as a function of PVA content on various air-gap distance.

www.kci.go.kr

Fig. 6. Elongation at break on dry state as a function of PVA content on various air-gap distance.

Fig. 7. Elongation at break on wet state as a function of PVA content on various.

보다 약해서 1차 피브릴이 덜 뭉쳐진 상태로 존재한다고 보고하였다. 결정배향도는 섬유의 방사과정에서 분자쇄가 배향될 때 발생하므로 복굴절율을 낮추거나 방사용액의 농도 및 방사온도를 조정하는 등의 방법이 검토되고 있다. 이와 같은 방법은 모두 배향성을 감소시켜 피브릴화 현상을 억제하고저 방사조건을 변경하는 것으로 섬유의 기계적 물성을 낮추는 경향이 있다. 방사온도를 110 ℃로 낮추는 경우 130 ℃에 비하여 열분해의 감소로 용액에 존재하는 α-셀룰로오스의 함량이 상대적으로 높고, 점도가 높아서 방사한 섬유의 기계적 성질은 유사하지만 배향성은 낮아진다. Fig. 8에는 미더덕 껍질의 화학 셀룰로오스와 PVA를 여러 가지 비율로 혼합한 시료를 NMMO용매에 용해시킨 방사용액으로부터 건습식방사한 복합섬유들을 습윤상태에서 마찰에 의하여 피브릴을 발생시킨 후 SEM으로 관찰한 결과를 나타내었다. 순수한 미더덕 껍질의 재생 셀룰로오스 섬유의 경우 라이오셀 섬유에서와 동일한 피브릴화 현상을 관찰할 수 있었어며 PVA의 혼합비율이 10~20wt%범위에서는 피브릴의 발생이 억제되지만 40wt%이상에서는 피브릴화와 해당고분자간의 뭉침현상으로 거칠어진 표면을 나타내었다.

Fig. 9는 PVA의 혼합비율을 달리한 복합섬유들의 표면과 단면의 일부를 SEM으로 관찰한 결과이다. 일반적으로 섬유의 단면은 응고욕에 따라 그 모양을 달리한다고 알려져 있다. Ziabick[17]는 응고되는 섬유의 표피층(skin)의 변형과 핵(core)의 변형 사이에서 그 차이가 클수록 원형에서 벗어난다고 하였다. 그 이유는 용매가 응고욕쪽으로 나오려는 속도가 응고액이 섬유내로 들어가려는 속도 보다 빠르

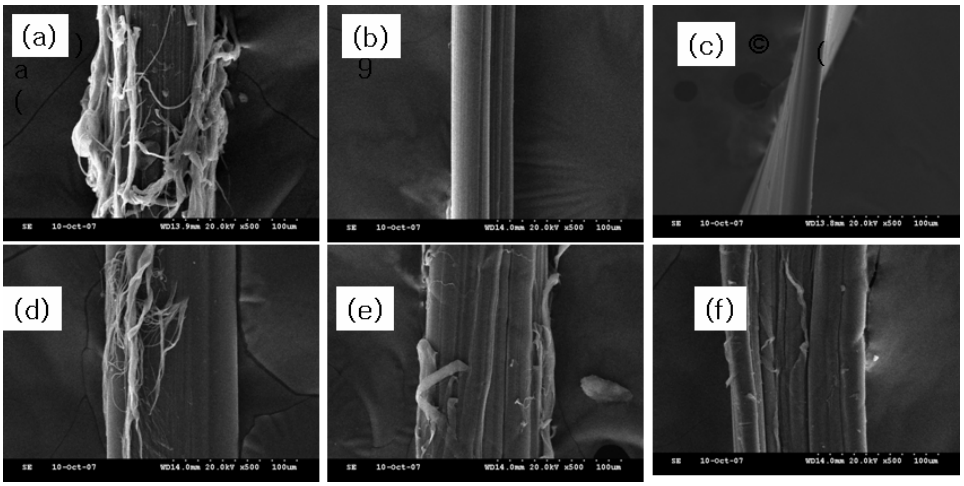

Fig. 8. Effect of PVA content on the fibrillation of composite fiber after having treated with magentic bar in water for 30 min.
(a) styela clava tunics 100%, (b) SC/PVA=90/10, (c) SC/PVA=80/20, (d) SC/PVA=70/30, (e) SC/PVA=60/40, (f) SC/PVA=50/50(wt%/wt%)

www.kci.go.kr

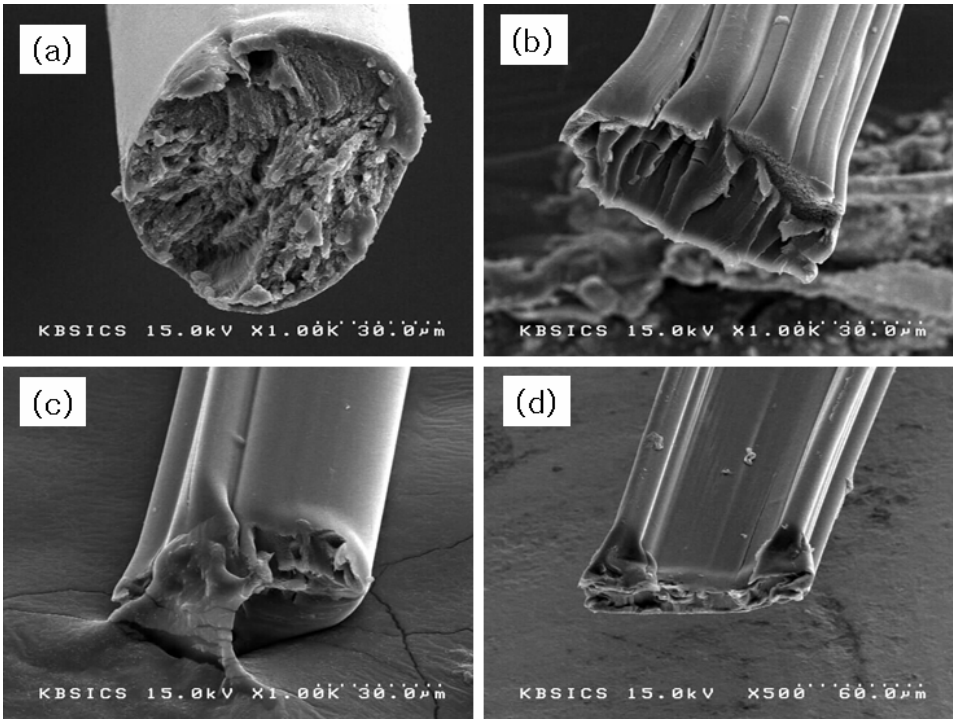

Fig. 9. SEM photographs of surface and cross-section of composite fibers of spinning at 30 cm air-gap distance.
(a) SC/PVA=90/10, (b) SC/PVA=70/30, (c) SC/PVA=80/20, (d) SC/PVA=50/50(wt%/wt%)

면 강성분포(rigidity gradient)가 크게 되므로 응고욕중의 용매 분자의 크기가 증가하면 강성분포가 증가하여 원형에서 이탈한다고 주장하였다. 한편 응고액의 온도 및 농도, 고분자의 농도에는 큰 영향을 받지 않는다. PVA의 혼합비율이 10wt% 까지는 (a)와 같이 원형단면을 유지하고 있으나 20wt%인 (b)에서 50wt%(d)로 PVA의 비율이 증가할수록 표면에 많은 주름이 나타난 것을 관찰할 수 있었다. 이것은 방사용액내의 용매가 두 고분자층을 통하여 응고욕쪽으로 통과할때와 응고액이 섬유내로 침투할때에 발생하는 속도차이로 인하여 PVA의 비율에 따라 섬유의 단면이 원형으로부터 이탈된 것이라 생각한다.

4. 결 론

본 연구에서는 폐기물로 처리되고 있는 미더덕 껍질을 새로운 자원으로 활용할 수 있는 가능성을 검토하고저 미더덕 껍질의 화학 셀룰로오스 원료와 PVA를 blending하여 복합섬유를 제조하였다. 미더덕 껍질과 친수성 고분자인 PVA를 10~50wt% 범위의 일정한 무게비율로 혼합하여 시료가 전체 무게의 4wt%로 조정한 후 NMMO/H_2O 용매계로서 방사용액을 만들어 건습식방사법으로 복합섬유를 제조하였다. 섬유의 미세구조, 기계적 성질, 피브릴화 현상 및 섬유의 모양 등을 관찰하고 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 복합섬유의 복굴절율은 토출량과 권취속도를 일정하게 유지하고 기격(air-gap)을 변화시켰을 때 기격이 길어지면 복굴절율은 증가하며 특히 10 cm 까지는 증가폭이 높고 그 이후에는 완만하였다. 이러한 현상은 PVA의 혼합비율이 높을수록 뚜렷하게 나타났으나 PVA를 30wt% 혼합한 시료에서는 특이한 결과를 나타내었다.
2. X-선 회절 분석결과 미더덕 껍질의 화학 셀룰로오스 분말은 셀룰로오스Ⅰ의 구조와 셀룰로오스Ⅱ의 구조가 혼재된 형태이며, NMMO를 용매로 하여 방사한 미더덕 껍질의 재생 셀룰로오스 섬유는 비스코스 레이온의 결정구조와 같은 셀룰로오스Ⅱ의 구조를 나타내었다. 복합섬유에서는 PVA의 혼합비율이 증가할수록 결정화도 지수의 값이 감소하였으나 PVA를 30wt% 혼합한 시료에서는 결정화도 지수가 증가하였다.
3. 방사조건에 의하여 기계적 물성은 결정되지만 제조한 복합섬유의 경우 PVA를 30wt% 혼합하여 기격을 20 cm로 하여 방사한 시료가 건조 및 습윤상태 모두 높은 절단 강도와 낮은 신도값을 나타내었다. 그 외의 PVA 혼합비율에서는 강도가

www.kci.go.kr

감소하였다. 이것은 복굴절율과 X-선 회절분석 등에서와 같이 미더덕 껍질과 PVA의 혼합비율이 70/30일 때 용매에 의한 두 고분자 사이의 양호한 혼합성(miscibility)으로 인한 분자간 수소결합을 형성할 수 있다고 생각된다.

4. 피브릴화와 섬유의 단면을 SEM으로 관찰한 결과 순수 미더덕 껍질의 재생 셀룰로오스 섬유는 피브릴이 많이 발생하지만, 10~20wt%의 PVA를 혼합한 복합섬유는 현저히 감소하였다. 40~50wt%의 과량으로 PVA를 혼합한 섬유는 뭉침 현상으로 거친 표면을 나타내었다.

섬유의 단면은 PVA의 혼합비율이 10wt% 까지는 원형단면을 나타내었으나 혼합비율이 증가할수록 원형에서 이탈하고 표면은 겹침에 의한 주름 형태를 관찰 할 수 있었다.

감사의 글

"이 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 연구되었음"

참고문헌

1. E. S. Jung, J. Y. Kim, E. J. Park, H. R. Park, S. C. Lee, Cytotoxic Effect of Extracts from styela clava against Human Cancer Cell Lines, *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr*., **35**(7), 823-827(2006).
2. E. H. Lee, Free amino acid content in the extract of mideuduck, Styela Clava, *Bull. Korean Fish Soc.,* **8**, 177-180(1975).
3. Y. G. Jo, The sterol composition of Styela Clava, *Kor. Fish. Soc.,* **11**, 97-101(1978).
4. Y. R. Kim, S. H. Ahn, B. D. Choi, and T. S. Jung, In vitro examination of Chondroitin sulfates extracted Midduck as a cosmetic material, *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr*., **35**(4), 646-652(2004).
5. B. Y. Seo, E. S. Jung, J. Y. Kim, H. R. Park, S. C. Lee, and J. J. Park, Effect of aceton 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. Y. S. Koo, Y. S. Wang, S. H. You, and H. D. Kim, Preparation and properties of Chemical Cellulose from Ascidian tunic and Their Regenerated Cellulose Fiber, *J. Appl. Polym. Sci.,* **85**, 1634-1643 (2002).
9. Brett CT, Cellulose microfibrils in plants: Biosynthesis, deposition, and integration into the cell wall, *International Review of Cytology.,* **199**, 161-199(2000).
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 regenerationa preliminary research, *J. Kor. Oral Maxillofac. Surg*., **31**, 440-453(2005).
11. 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).
12. 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).
13. 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).
14. 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).
15. HANS A. KRASSiG, Cellulose, Structure, Accessibility and Reactivity, *Polymer Monographs,* **11,** 64-103(2004).
16. L. Segal, J. J. Creely, A. E. Martin, and C. M. Conrad, An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose, *Textile Res. J.,* **29**, 786-794(1959).
17. A. Ziabicki, "Fundermentals of Fiber Formation, Part Ⅳ", John Wiley & Sons, 1976.
18. M. C. Lee and M. S. Lee, Chemical Modfication of Regenerated Cellulose Fiber, *J. Korean Soc. Dyers and Finishers*, **11**(1), 48-60(1999).

www.kci.go.kr