

이온교환에 의한 칼슘알지네이트 섬유의 제조

손태원[†] · 이민경¹ · 한송정¹

영남대학교 섬유패션학부, ¹영남대학교 섬유공학과

Preparation of Calcium Alginate Fiber by Ion Exchange

Tae Won Son[†], Min Gyeong Lee¹ and Song Jeong Han¹

School of Textiles, Yeungnam University, Gyeongsan 214-1, Korea

¹Department of Textile Engineering, Yeungnam University, Gyeongsan 214-1, Korea

(Received: December 22, 2010/Revised: January 18, 2011/Accepted: January 27, 2011)

Abstract— Calcium alginate fiber were prepared by wet spinning of various conditions, including different concentrations of sodium alginate solution and CaCl₂ concentrations for coagulating the fiber through an absorption of calcium ion. The absorption of calcium ion during the coagulating step lead to solidify the fibers by the replacement of sodium ion with calcium ion to produce some cross-linking. The concentration of calcium ion in the calcium alginate fiber seems to be well related to the mechanical and physical property of the fiber, such as fiber strength moisture regain, and degree of swelling. The tensile strength of calcium alginate fiber was increased along with the increasing amount of sodium alginate solution. According to EDS analysis, 7 wt% CaCl₂ coagulation bath resulted in more calcium ion in the fiber compared to 3 wt% CaCl₂ coagulation bath. The decomposition temperature of calcium alginate fiber was 199°C, which 14°C higher than that of sodium alginate.

Keywords: alginate, ion exchange, wet spinning, calcium alginate fiber, CaCl₂ coagulation bath

1. 서 론

알긴산은 해양 생물 가운데 가장 많이 분포된 갈조류의 세포막과 세포 막간 물질을 구성하는 물질이다¹⁾. 알긴산은 mannuronic acid(M)와 guluronic acid(G)로 이루어진 직쇄의 공중합체²⁻⁸⁾로서 NMR 분석^{4,5)}이나 통계적 모형 분석을 통해 알긴산의 M과 G는 각각 G 블록과 M 블록 또는 MG 블록들이 배열된 구조로 이루어진다. 알긴산은 주로 물에 불용성인 알긴산 자체보다는 수용성인 알긴산 나트륨의 형태로 이용되고 있다. 특히 해양에서 얻을 수 있는 유용한 자원의 하나로, 수용성인 알긴산 나트륨으로의 전환이 쉬워 가공성이 우수하고 생분해성, 무독성이며 물에 용해시 고점성을 나타낼 뿐만 아니라, 측쇄가 없는 직쇄형 고분자로 방사성을 가질 수 있다. 알긴산이 화학적으로 이용될 때는 주로 물에 불용성인 알긴산 자체보다는 수용성인 알긴산 나트륨의 형태로 이용되고 있다. 나트륨 염은 수용성이지만 칼슘 등의 다가의 금속이온과 강하게 결합하여

겔화하는 성질을 가진다. 알긴산 나트륨이 CaCl₂와 결합하여 응고된 겔 상태를 Fig. 1에 나타내었다.

알긴산 섬유는 금속이온을 포집하는 성질을 가지고 있고 금속염과 가교결합을 형성시켜 겔화되는 중요한 특성을 이용한 것으로, 알긴산의 나트륨 염 수용액을 염화칼슘용액으로 습식방사하여 쉽게 섬유화 될 수 있다. 이러한 특성은 1860년 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 사용되어 왔다⁹⁾. 알긴산 분자내의 카르복실기에 Ca, Mg, Zn, Fe, Cu 등의 2가 금속이온이 쉽게 결합할 수 있으며 이러한 2가 금속이온은 알긴산 분자 2개의 카르복실기에 결합하여 알긴산 분자사슬을 망상구조로 변화시켜 겔을 형성하는데 금속 이온 중 칼슘이온이

[†]Corresponding author. Tel.: +82-53-810-3895; Fax.: +82-53-815-6876; e-mail: twson@ynu.ac.kr

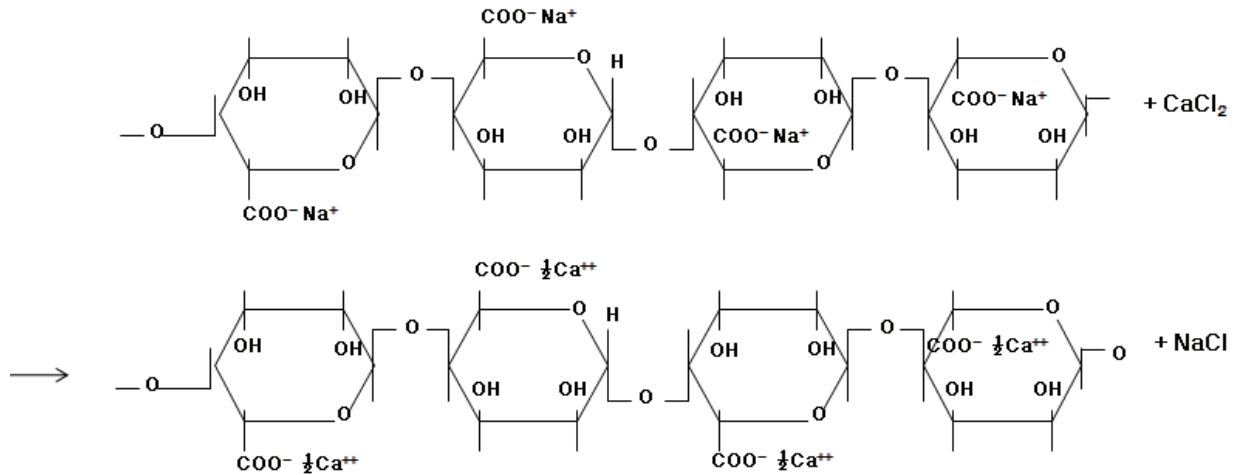


Fig. 1. Gellation of sodium alginate by calcium ion.

주로 겔 형성 경화제로 사용 되고 있다¹⁰⁾.

알긴산 섬유는 일반적으로 습식방사 방법을 사용하여 제조되는데 이때 사용되는 방사원액은 알긴산의 나트륨 염 형태인 알긴산 나트륨을 주로 사용한다. 알긴산의 카르복시기를 나트륨으로 치환한 알긴산의 나트륨 염은 수용성을 가지며 물에 녹아 고점도를 나타내므로 섬유로 제조하기에 적합한 성질을 가지고 있다³⁾. 하지만 고농도의 용액은 방사원액의 점도가 높아져 방사성이 떨어지는 단점이 있으므로 적정 농도의 용액을 선택하여야 한다. 습식방사하여 얻은 섬유에 있어서 섬유의 특성은 응고조건에 따라 크게 변화할 수 있는데, 그 중에서도 응고욕에서의 용매 혼합비율은 섬유가 응고 과정을 거칠 때 용매와 응고제 간의 확산속도가 달라질 수 있기 때문에 섬유의 특성을 크게 변화시킬 수 있는 중요한 인자라고 할 수 있다. 또한, calcium alginate 섬유는 응고욕으로 부터 칼슘이온(Ca⁺⁺)의 흡수에 의해서 섬유가 형성되며, 칼슘이온의 흡수량에 따라서 섬유의 물성이 다르게 제조될 수 있는 것으로 생각된다.

따라서 본 연구에서는 calcium alginate 섬유에 있어서 칼슘이온의 농도와 섬유의 물성 간의 관계를 밝히고, calcium alginate 섬유가 제조될 수 있는 적정 칼슘이온 농도(즉, 응고욕 농도)를 설정하기 위하여 다양한 농도의 sodium alginate 용액과 CaCl₂ 응고욕의 조건에 따라 calcium alginate 섬유를 제조하고 그 섬유의 특성과 나트륨이온이 칼슘이온으로 완전히 치환될 수 있는 조건에 대해 고찰하고자 한다.

2. 실험

2.1 용액 및 응고욕의 제조

본 실험에 사용된 sodium alginate는 *Mw* =240,000의 Wako Pure Chemical 제품을 사용하였고, 응고욕에 사용된 염화칼슘은 Aldrich사의 정제하지 않은 1급 시약을 사용하였다.

Sodium alginate 용액의 제조를 위해 교반기가 장착된 2구 플라스크에 증류수를 용매로 하여 sodium alginate를 첨가하여 상온에서 12시간 동안 교반하여 완전히 용해해 방사용액을 제조하였다. Sodium alginate를 증류수 대비 각각 1 wt%, 3 wt%, 5 wt%, 7 wt%, 9 wt%의 다양한 농도로 조절하여 실험을 수행하였다.

다양한 응고조건에서 응고거동을 살펴보기 위하여 증류수에 염화칼슘을 무게비로 1 wt%, 3 wt%, 5 wt%, 7 wt%, 9 wt%로 녹여 상온에서 1시간 동안 교반하여 응고욕을 제조하였다.

2.2 Alginate 습식방사

Sodium alginate 습식방사 제조공정을 Fig. 2에 상세히 나타내었다. 기포가 제거된 sodium alginate 용액 1~9 wt%를 도프조에 넣고, 직경 0.4 mm인 1홀(hole) 노즐을 사용하여 질소압력으로 습식방사를 하였고, 질소압력을 조절하여 방사액의 토출량을 4.5~5 g/min으로 고정하고 권취속도는 40.1~42.9 m/min으로 조절하였다. Sodium alginate는 천연고분자로 연신하기 어려워 방사 연신비 1.5로 고정하여 방사하고, 응고욕은 CaCl₂ 1~9 wt%로 사용하였다.

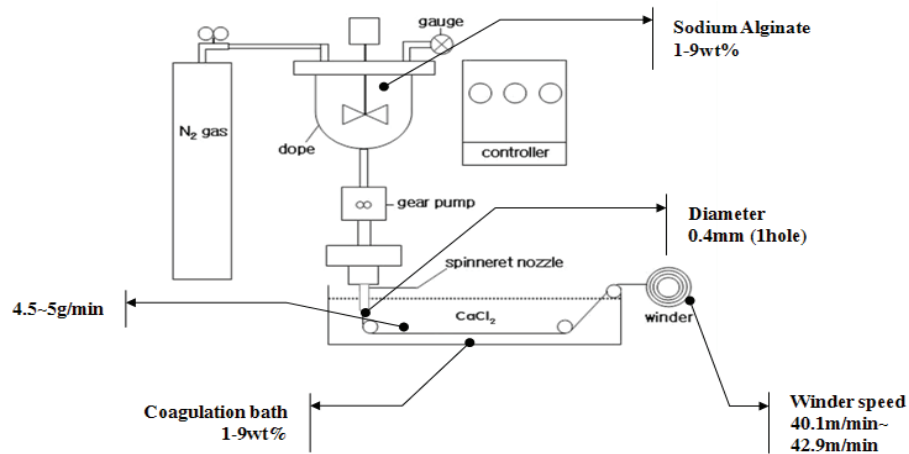


Fig. 2. Wet-spinning process.

습식방사 후 권취된 섬유는 증류수에 24시간 침지 후 수세를 거쳐 상온에서 완전히 건조하여 calcium alginate 섬유를 제조하였다.

2.3 분석

점도분석: Sodium alginate 용액의 방사성을 평가하기 위해 점도계(LVDV- I+, Brookfield Co., U.S.A)를 사용하여 방사용액의 농도에 따른 점도 변화를 측정하였다. 측정된 용액은 표준상태(20±1 °C, 65±2% RH)로 조절된 항온항습장치에 넣고, 24시간 동안 충분히 컨디셔닝 시킨 후의 온도 25±0.2 °C에서 충분히 안정시키고 측정하였다.

수분 및 팽윤도 측정: 수분 및 팽윤도 측정은 한국산업규격 KS K0220 방법에 의해서 표준상태(20±1 °C, 65±2% RH)로 조절된 항온항습장치에 넣고, 48시간 동안 충분히 컨디셔닝 시킨 후의 중량과 온도 105±2 °C에서 충분히 건조하고, 항량이 되고 나서 측정된 건조중량을 이용하여 수분율을 (1)식과 같이 계산하였으며 각각의 시료에 대하여 5회 측정된 평균값을 나타내었다.

$$\text{Moisture regain}(\%) = \frac{W_{con} - W_{dry}}{W_{dry}} \times 100 \quad (1)$$

where, W_{con} : weight of sample after conditioning
 W_{dry} : weight of dried sample

팽윤도 측정은 섬유를 37 °C에서 24시간 이상 증류수에 침지 시키고 나서 7000 rpm으로 30분 동안 원심 분리하여 섬유표면의 수분을 완전히 제거하고, 중량을 측정 후 105±2 °C에서 12시간 이상 건조한 후 무게를 측정하여 팽윤도를 (2)식과 같이 계산하였다.

이때 각각의 시료에 대하여 5회 측정된 평균값을 나타내었다.

$$\text{Degree of swelling}(\%) = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \times 100 \quad (2)$$

where, W_{wet} : weight of sample after swelling
 W_{dry} : weight of dried sample

열적특성 분석: 시료의 열분해 거동을 조사하기 위하여 thermogravimetric analyzer (TGA 2050, TA Instrument)를 사용하여 질소 분위기하에서 측정하였으며, 10 °C/min의 승온속도로 30 °C에서 600 °C까지의 중량감소 변화를 측정하였다.

화학구조 분석: 알긴산과 제조된 calcium alginate 섬유의 화학구조를 분석하기 위하여 적외선 분광분석기(IFS-66V/S, Bruker Co., Germany)를 사용하였으며, 분말형태인 알긴산은 KBr powder를 사용하여 pellet를 만들었다. 그 파장 범위는 4000 ~ 600 cm^{-1} 이며, 반사법(ATR method)에 의해 측정하였다.

미세구조 분석: 제조된 calcium alginate 섬유의 표면 및 단면형태를 관찰하기 위하여 고체상태의 섬유 시료를 액체질소에 침지한 후 파단하였고, 금속이온코팅기(E-1030, Ion-Sputter)를 사용하여 진공상태에서 섬유의 표면과 파단면을 백금으로 코팅한 후, 주사전자현미경(S-4100, Hitachi Co., Japan)을 사용하여 500, 1000배의 배율로 20 kV의 가속전압을 가하면서 관찰하였다.

EDS 측정: EDS를 이용하여 calcium alginate 섬유상에서 발생하는 미약한 X선을 검출하여 섬유의 정량 분석을 하기 위하여 섬유의 표면을 금속이온코팅기(E-1030, Ion-Sputter)를 사용하여

백금으로 코팅하고, EDS(EX-250, HORIBA, Japan)을 사용하여 측정하였다.

역학적 특성 측정: 알긴산 함량의 변화에 따른 방사 섬유율의 역학적 특성을 측정하기 위하여 표준상태(20±1 °C, 65±2% RH)에서 24시간 동안 컨디셔닝 시킨 후 인장시험기(Instron-4301)를 사용하여 시료길이가 100 mm이고, 50 mm/min의 인장속도로 측정하였다. 각 시료에 대해서 10회 반복하여 측정하고 평균값을 취하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Sodium alginate 용액 점도

선행 연구결과^{14,15)}를 바탕으로 sodium alginate 용액의 농도에 따른 점도변화를 Fig. 3에 나타내었다. 점도측정 결과 sodium alginate 용액의 농도가 증가할수록 점도는 192~90,000 cP로 점차 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 1 wt% 용액은 점도가 192 cP로 낮아 방사가 불가능하였고, 3~9 wt% 용액은 방사용액으로 사용이 가능하지만 3 wt% 용액은 효용성이 떨어지고, 9 wt% 이상 용액은 90,000 cP의 높은 점도로 인해 육안으로는 유동성이 거의 없어 점도 측정이 불가능하였다. 5 wt%와 7 wt% 용액의 방사성이 가장 우수한 것을 확인할 수 있었고, 5 wt% 용액부터 점도가 급격히 증가하는 것을 관찰할 수 있는데 이는 고분자 물질의 분자간 강한 엉킴 현상으로 보여진다¹¹⁾.

3.2 응고육 효과

Calcium alginate 섬유의 습식방사를 위해서는 우수한 응고육 조건을 확립하는 것이 가장 중요하므로 다양한 농도의 응고육을 이용하여 습식방사를 실시하였다. Sodium alginate 용액의 농도 1~9 wt%, CaCl₂ 응고육 1~9 wt%를 사용하여 습식방사한 calcium alginate 섬유의 상태를 Table 1에 나타내었다. 응고육 1 wt%와 3 wt%에서 습식방사된 calcium alginate 섬유는 권취시 끊어지는 현상이 발생하였고, 섬유간에 엉겨붙는 현상으로 완전한 섬유 제조는 어려웠다. 응고육 5 wt%와 7 wt%에서는 calcium alginate 섬유가 비교적 균일하였으나, 응고육 7 wt%에서 방사된 calcium alginate 섬유가 더욱 균일하고 연속적인 섬유를 얻을 수 있었다. 이는 칼슘이온의 농도가 일정하고 sodium alginate 농도가 증가 할수록 칼슘이온이 알긴산 2개의 카르복실기에 결합하여 알긴산 분자사슬을 망상구조로 변화시키는 것으로 생각된다¹⁰⁾.

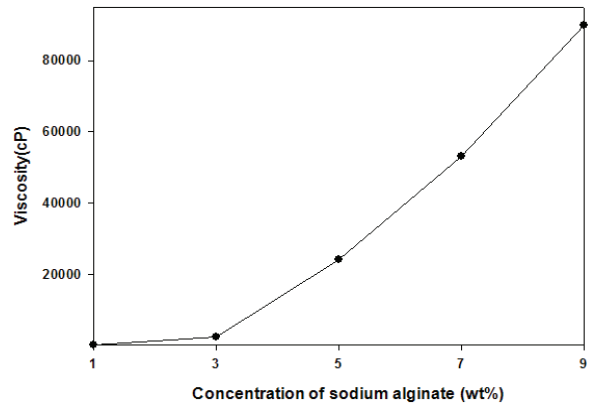


Fig. 3. Viscosity of sodium alginate solution.

Table 1. Spinnability of alginate fiber according to condition of SA and CaCl₂ coagulation bath

* SA concentration (wt%)	Coagulation bath concentration(wt%)				
	1	3	5	7	9
1	×	×	×	×	×
3	×	×	×	×	×
5	×	△	△	○	×
7	×	×	△	△	△
9	×	×	×	×	×

*SA: Sodium alginate solution,
○ : good, △ : not bad, × : bad

이러한 결과로 비취 볼 때 응고육 7 wt%가 습식방사하기에 적정 응고육 조건임을 알 수 있었다¹²⁾.

3.3 Calcium alginate 섬유의 특성 분석

3.3.1 수분율 및 팽윤도

Fig. 4에 CaCl₂ 응고육과 sodium alginate 용액의 농도에 따른 calcium alginate 섬유의 수분율과 팽윤도를 나타내었다. Calcium alginate 섬유의 수분율은 응고육과 방사용액의 농도에 따라 10~18%의 값을 나타내었으며, sodium alginate 용액이 5 wt%이고, 응고육이 5 wt%인 calcium alginate 섬유에서 18%로 가장 높은 값을 나타냈다.

Calcium alginate 섬유의 팽윤도는 53.8~67.2%의 값을 나타내었으며, sodium alginate 용액이 7 wt%이고, 응고육이 5 wt%인 calcium alginate 섬유에서 67.2%로 가장 높은 값을 나타냈다. 친수성이 강한 이온성기인 카르복실기 (-COOH)를 함유한 알지네이트는 사슬내에 물 분자가 침투하여 수소결합을 형성하기에 용이하므로 팽윤 거동을 일으킨다¹⁸⁾.

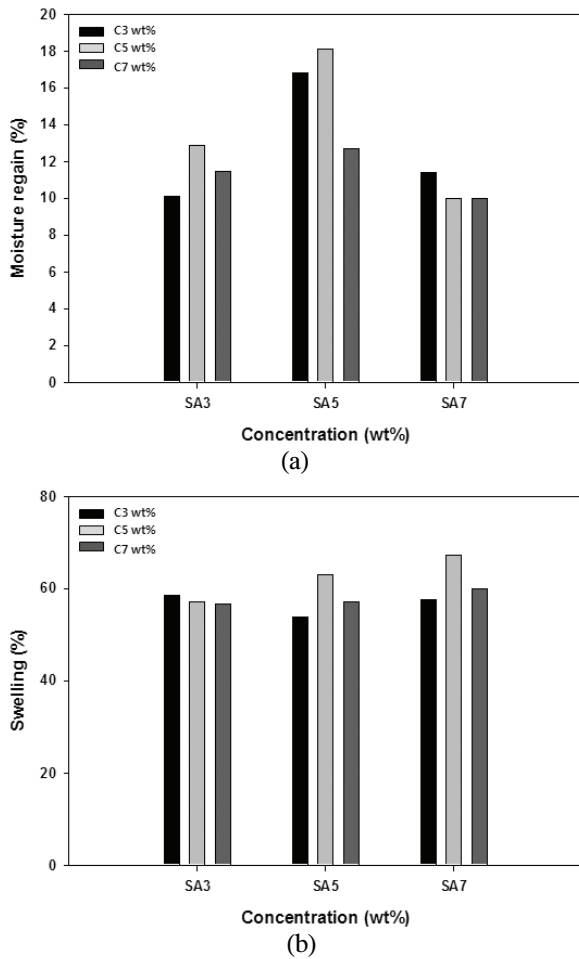


Fig. 4. Moisture regain (a) and degree of swelling (b) of calcium alginate fiber (SA; sodium alginate solution, C; CaCl₂ coagulation bath).

이와 같이 응고욕의 농도에 따라 수분율과 팽윤도가 차이를 나타내는 것은 칼슘이온 함량의 차이에 기인하는 것으로 생각된다. 칼슘 농도에 따라 calcium alginate 섬유의 물성이 변화함을 알 수 있는데, 이는 Pavalath 등^{19,20}과 Rhim 등^{16,17}이 지적한 바와 같이 다당류에 함유되어 있는 카르복실기와 칼슘이온 사이에 가교 결합이 형성되었기 때문이다. 그리고 칼슘이온의 농도에 따라 물성의 차이가 있는 것은 결합의 정도에 차이가 있기 때문인 것으로 생각되는데, 이는 Rhim¹⁷이 지적한 바와 같이 가교결합의 밀도의 차이에 기인하는 것으로 생각된다.

3.3.2 열적 특성

Fig. 5는 sodium alginate 용액 농도 5 wt%와 CaCl₂ 응고욕 3, 5, 7 wt%의 농도에 따른 calcium alginate 섬유의 TGA 곡선이다. 순수한 알지네이트의 초기 분해 온도는 185°C이고, 응고욕의 농도

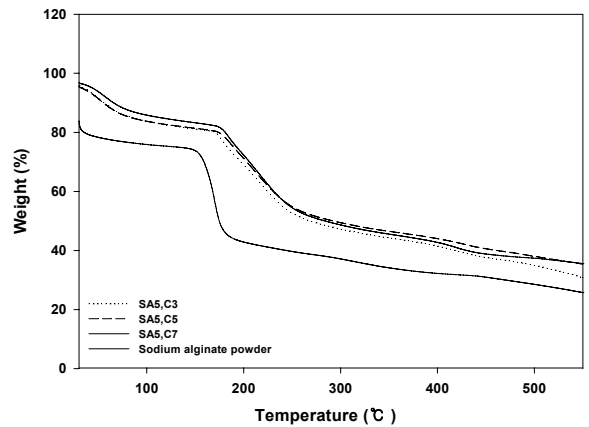


Fig. 5. TGA thermograms of calcium alginate fiber.

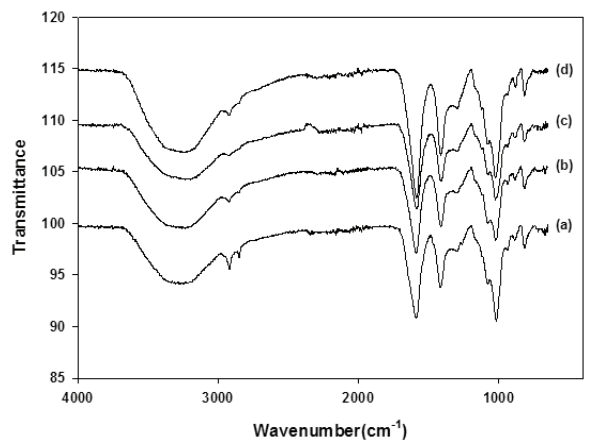


Fig. 6. FT-IR spectra of calcium alginate fiber; (a) sodium alginate powder, and SA/C of (b) 5wt%/3wt%, (c) 5wt%/5wt% and (d) 5wt%/7wt%.

가 증가함에 따라 분해온도 증가 및 분해속도 감소 소를 나타내었다. 이는 응고욕의 농도가 증가할수록 고분자 사슬내의 가교 밀도가 증가하므로 분자 사이의 결합력을 향상시키는 인자로 작용하게 되고, 이러한 원인으로 응고욕의 농도가 증가함에 따라 열 안정성이 향상됨을 확인하였다¹⁸.

3.3.3 화학적 특성

알지네이트와 염화칼슘의 결합을 통해 제조된 calcium alginate 섬유의 구조적 특성을 확인하기 위해 제조된 calcium alginate 섬유를 적외선 분광 분석법을 사용하여 분석하였다. 그 결과 Fig. 6의 스펙트럼을 얻었다. Sodium alginate의 고유피크인 3440 cm⁻¹에서 O-H 신축진동을 1622 cm⁻¹에서 -CO- 신축진동을, 1416 cm⁻¹에서 C-H 굽힘진동, 1165 cm⁻¹에서는 C-O 단일결합을 확인할 수 있었다. Sodium alginate powder는 3440 cm⁻¹에서 수분이 넓게 겹쳐져서 나타나는데 이는 sodium alginate의 흡습성이 강하기 때문이라고 생각된다.

알긴산 나트륨의 카르보닐기의 흡수밴드가 1608 cm^{-1} 에서¹³⁾ 칼슘이온과의 반응으로 1622 cm^{-1} 로 이동하였으며, 제조된 calcium alginate 섬유의 이온 복합체 형성 전후의 알긴산 나트륨의 카르보닐기의 흡수밴드 변화로부터 확인할 수 있었다.

3.3.4 SEM에 의한 표면 및 단면 관찰

본 연구에서 다양한 농도의 CaCl_2 응고욕 및 sodium alginate 용액을 이용하여 제조된 calcium alginate 섬유의 형태학적 구조를 파악하기 위해 주사전자현미경 관찰을 행하였고, 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 습식 방사법으로 제조된 calcium alginate 섬유는 불균일한 단면과 표면을 갖는 섬유가 제조되었다. 이는 노즐에서 토출되어 응고욕에서 응고되는 과정에서 완전히 응고되지 않고, 겔화되어 건조 조건에 따라 모양의 변화가 일어나기 때문으로 추정되며, 방사 후 수세하는 시간에 따라 단면의 변형이 커진다는 연구 결과¹⁶⁾로 보아 수세조건도 단면형태에 영향을 미치는 것으로 보인다.

Calcium alginate 섬유의 표면은 피브릴 구조를 가짐을 관찰할 수 있었다. 또한, 응고욕의 농도에 따라서 calcium alginate 섬유의 내부 구조가 변화하는 모습을 볼 수 있는데, 이는 칼슘이온에 의해 알긴산 분자간에 가교결합이 이루어 졌기 때문이다²⁰⁾.

3.3.5 EDS 분석

Fig. 8은 시료에 나타난 원소들의 존재에 대한 원소분석 이미지를 나타내었다. 1 keV 부근의 피크로부터 나트륨이온의 존재를 확인할 수 있었고, 3.8 keV 부근의 피크로부터 칼슘이온의 존재를 확인할 수 있었다. 응고욕 7 wt%에서 칼슘이온의 함량이 10%로 가장 높았으며, 응고욕의 농도가 증가함에 따라 나트륨이온의 함량은 감소하였다. 응고욕 3 wt%에서 나트륨이온의 함량은 0.5%였으나, 7 wt%에서는 나트륨이온이 확인되지 않는 것으로 보아 나트륨이온이 칼슘이온으로 치환된 것을 알 수 있었다. 이는 응고욕의 농도가 나트륨이온 함량의 감소에 영향을 미쳤음을 의미한다.

3.3.6 역학적 특성

Fig. 9는 sodium alginate 용액 3, 5, 7 wt% 와 CaCl_2 응고욕 3, 5, 7 wt%에서 제조된 calcium alginate 섬유의 인장강도 시험 결과를 나타낸 것이다. 응고욕의 농도가 증가함에 따라 강도와 신도가 증가하는 현상을 보였다. 방사용액의 농도와 관계없이 응고욕 7 wt%에서 가장 높은 강도와 신도를 나타냈으며, sodium alginate 용액의 농도가 증가함에 따라 섬유의 굵기가 증가함과 동시에 강도도 증가하였다. 이와 같이 응고욕의 농도에 따라서 강도와 신도가 증가하는 것은 알긴산 분자사슬 간에 칼슘염에 의한 가교결합이 형성되어

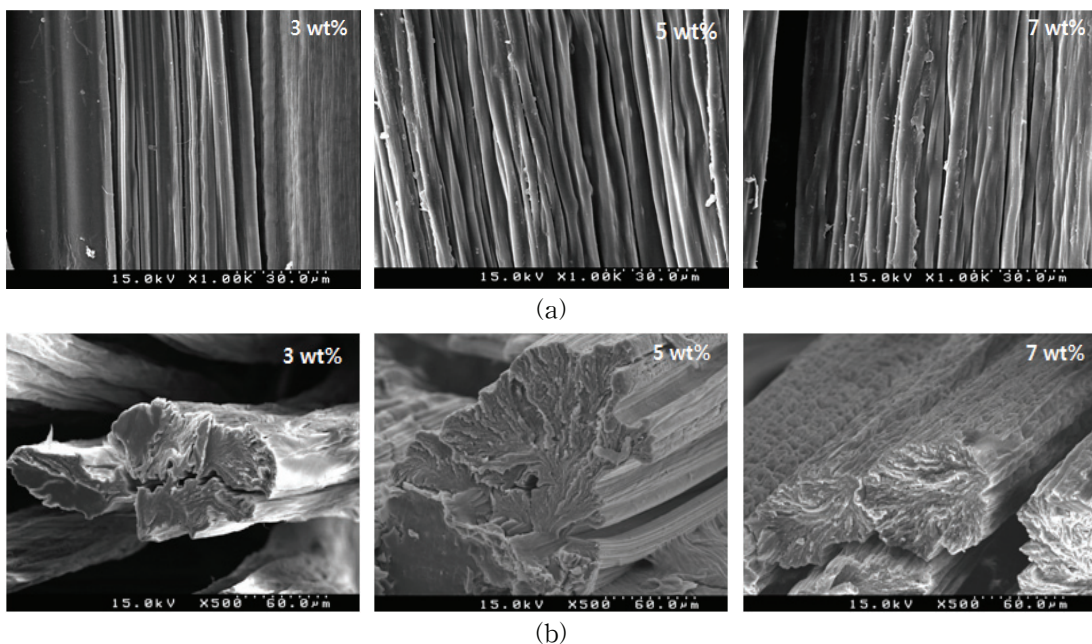
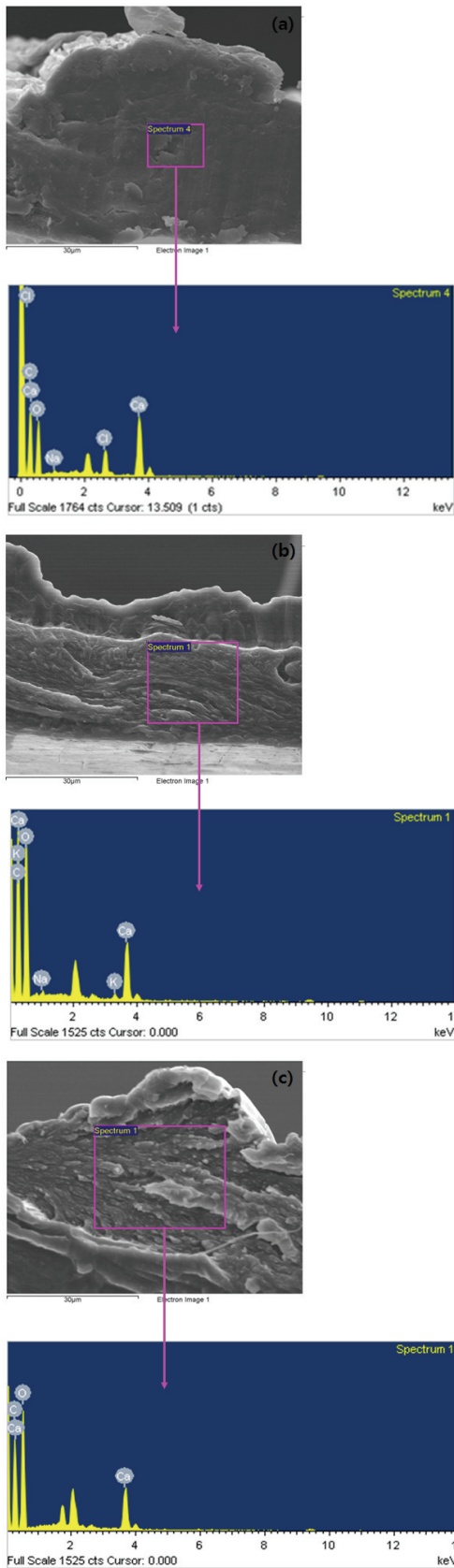


Fig. 7. SEM photographs of calcium alginate fibers prepared from 5 wt% sodium alginate solution and CaCl_2 coagulation bath; (a) surface ($\times 1000$) and (b) cross section ($\times 500$).



Element	Weight (%)	Element (%)
C	46.4	57.5
O	40	37.2
Na	0.5	0.3
Ca	5.7	3.7

Element	Weight (%)	Element (%)
C	48.2	56.7
O	47.1	41.6
Na	0.3	0.2
Ca	4.1	1.4

Element	Weight (%)	Element (%)
C	38.7	47.1
O	50.6	50.8
Ca	10	2.1

Fig. 8. SEM images and EDS spectra of calcium alginate fibers prepared from 5 wt% sodium alginate solution and CaCl₂ coagulation bath; (a) 3 wt%, (b) 5 wt% and (c) 7 wt%.

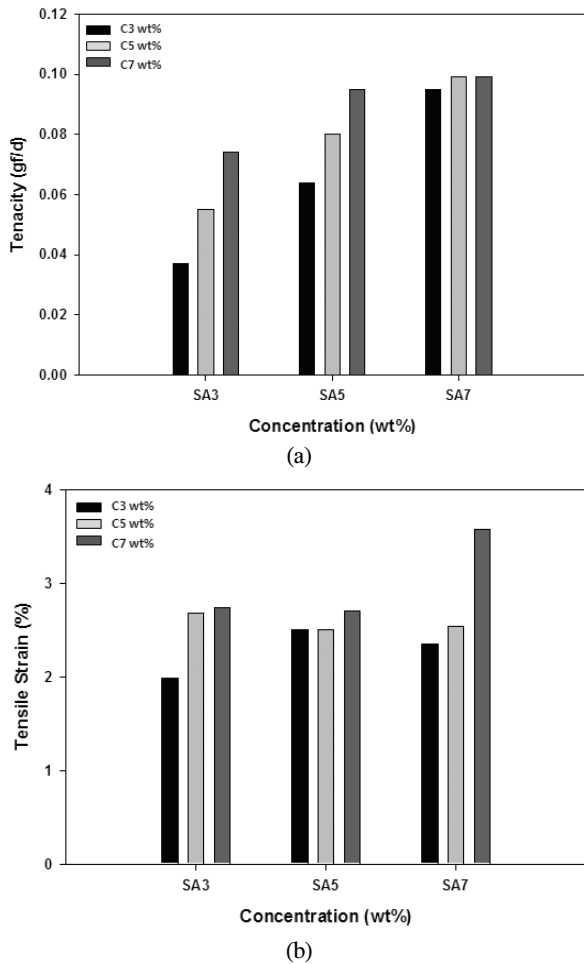


Fig. 9. The tenacity and tensile strain of calcium alginate fiber.

분자간의 결합력이 증가하였기 때문인데¹⁶⁾, 이러한 현상은 Rhim^{16,17)} 등의 결과에서도 확인된 바 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 다양한 농도의 sodium alginate 용액과 CaCl₂ 응고욕의 조건에 따라 calcium alginate 섬유를 제조 하였다. Calcium alginate 섬유의 특성을 알아보기 위해 응고욕의 농도를 다르게 하여 제조한 섬유에 관한 물리·화학적 특성에 대하여 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

Sodium alginate 용액은 농도가 증가할수록 점도가 크게 증가하는 것을 확인할 수 있었고, 용액의 농도가 5 wt% 일 때 방사성이 우수함을 알 수 있었다. Calcium alginate 섬유는 응고욕 농도 7 wt%에서 습식방사 하였을 때 균일한 섬유를 얻었으며, 화학구조 분석에서 CaCl₂ 응고욕을 사

용하여 제조된 섬유는 이온 복합체 형성 전후의 알긴산 나트륨의 카르보닐기의 흡수밴드의 변화로부터 확인할 수 있었다.

열적특성에서 sodium alginate 분해온도가 185°C 임에 비해 제조된 calcium alginate 섬유는 199°C로 높았으며, 이는 sodium alginate와 칼슘 이온의 망상구조 결합 특성으로 생각된다.

Calcium alginate 섬유의 인장강도는 sodium alginate 용액의 농도가 증가함에 따라 비교적 큰 증가를 확인할 수 있었으며, 이는 sodium alginate의 직쇄형 구조에 의한 것으로 생각된다. 응고욕의 농도의 증가에 따라 수분율과 팽윤도가 차이를 나타내는 것은 칼슘이온 함량의 차이에 기인하는 것으로 생각되며, EDS 측정결과 응고욕의 농도가 7 wt% 이상일 때 나트륨이온이 칼슘이온으로 완전히 치환되는 것을 알 수 있었다.

이들 결과로부터 본 연구에 사용한 sodium alginate 용액 농도 5 wt%와 CaCl₂ 응고욕 7 wt%에서 calcium alginate 섬유 형성을 위한 적정 조건을 확인하였다.

참고문헌

1. R. A. F. Clark, "The Molecular and Cellular Biology of Wound Repair, 2nd Ed.", Plenum Press, New York, pp.3-50, 1996.
2. A. Haug, B. Larsen, and O. Smidsrod, Studies on the Sequence of Uronic Acid Residues in Alginate, *Acta. Chem.*, **21**(3), 691-704(1967).
3. A. Haug and B. Larsen, Quantitative Determination of the Uronic Acid Composition of Alginates, *Acta. Chem.*, **16**(8), 1908-1918(1962).
4. A. Penman and G. R. Sanderson, A Method for the Determination of Uronic Acid Sequence in Alginates, *Carbohydr. Res.*, **25**(2), 273-282(1972).
5. H. Grasdalen, High-field, ¹H-n.m.r. Spectroscopy of Alginate: Sequential Structure and Linkage Conformations, *Carbohydr. Res.*, **118**, 255-260(1983).
6. B. Larsen, O. Smidsrod, T. Painter, and A. Haug, Calculation of the Nearest-Neighbour Frequencies in Fragments of Alginate from the Yields of Free Monomers after Partial Hydrolysis, *Acta. Chem.*, **24**(2), 726-728(1970).
7. C. K. Kuo and P. X. Ma, Ionically Crosslinked Alginate Hydrogels as Scaffolds for Tissue Engineering: Part 1. Structure, Gelation Rate and Mechanical Properties, *Biomaterials*, **22**(6),

- 511-521(2001).
8. J. L. van Susante, P. Buma, G. J. van Osch, D. Versleyen, P. M. van der Kraan, W. B. van der Berg, and G. N. Homminga, Culture of Chondrocytes in Alginate and Collagen Carrier Gels, *Acta. Orthop.*, **66**(6), 549-556(1995).
 9. A. Haug, B. Larsen, and O. Smidsrod, Uronic Acid Sequence in Alginate from Different Sources, *Carbohydr. Res.*, **32**(2), 217-225(1974).
 10. I. Alan, "Thickening and Gelling Agents for Food", Blackie Academic & Professional, London, pp.227-249, 1997.
 11. Y. M. Qin, C. Agboh, X. D. Wang, and K. Gilding, Alginate Fibers and Dressings, *Textiles Magazine*, **25**(4), 22-25(1996).
 12. I. J. Kim, J. W. Nah, and C. N. Jeong, The Electroactive Properties of Natural Alginate and Chitosan Films under the Electric Stimuli, *Applied Chemistry*, **6**(2), 607-610(2002).
 13. F. Yokoyama, E. C. Achife, M. Matsuoka, Y. Shimamura, and K. Monobe, Morphology of Orientated Calcium Alginate Gels Obtained by the Flow-Gelation Method, *Polymer*, **32**(16), 1916-1921(1991).
 14. J. W. Rhim, Physical and Mechanical Properties of Water Resistant Sodium Alginate Films, *Lebensm Wiss Technol*, **37**(3), 323-330(2004).
 15. T. Gilchrist and A. M. Martin, Wound Treatment with Sorbsan—an Alginate Fibre Dressing, *Biomaterials.*, **4**(4), 317-320(1983).
 16. J. W. Rhim, J. H. Kim, and D. H. Kim, Modification of Na-Alginate Films by CaCl₂ Treatment, *J. Korean Food Sci. Technol.*, **35**, 217-221(2003).
 17. J. W. Rhim, Physical and Mechanical Properties of Water Resistant Sodium Alginate Films, *Lebensm Wiss Technol*, **37**(3), 323-330(2004).
 18. I. J. Kim, H. W. Kang and C. N. Jeong, The Electroresponse Properties of Alginate Films under the Electric Field, *Polymer*, **27**(3), 195-200(2003).
 19. A. E. Pavlath, A. Voisin and G. H. Robertson, Pectin-based Biodegradable Water Insoluble Films, *Macromol. Symp.*, **140**, 107-113(1999).
 20. A. E. Pavlath, C. Gossett, W. Camira and G. H. Robertson, Ionomeric Films of Alginic Acid, *J. Food Sci.*, **64**(1), 61-63(1999).