

## 나노기술용 섬유제품(6)

### - 환경기술용 섬유제품 -

#### 2. 생분해성 용품 제조기술

과학기술이 진보함에 따라 천연섬유의 대용품으로 합성섬유가 개발되었고, 합성섬유가 갖는 독특한 물성, 안정된 공급, 싼 가격 그리고 제조 및 가공용이성 등의 장점으로 인해 천연소재의 한계와 제약으로부터 벗어나 다양한 합성섬유가 개발되었다. 그러나 대부분 상품화되어 있는 합성섬유는 사용 후 자연환경에 버려질 경우 분해되지 않고 반영구적으로 남아 있어 환경오염문제를 야기하게 된다. 따라서 사용시의 편리성 및 내구성만을 비약적으로 향상시킨 합성섬유를 대체할 수 있고, 사용 후 붕괴 또는 분해되어 자연의 순환사이클로 흡수됨으로써 환경오염 문제를 해결할 수 있는 ‘생분해성 섬유’라는 새로운 기능을 가진 섬유재료에 대한 사회적 요구가 높아지게 되었다.

일반적으로 분해성 고분자는 미생물이나 수분, 빛에 의하여 썩거나 분해되는 고분자를 의미하며, 특정한 환경조건에서 화학구조가 크게 변화해서 표준시험법으로 측정 가능한 물질들이 상실되도록 설계되어 있다. 분해성 고분자는 그 분해 과정에 따라 생분해성, 가수분해성, 광분해성 및 산화분해성 고분자의 4가지 종류로 구분된다. <표 1> 참조

미국 ASTM 정의에 의하면 생분해성 고분자는 “박테리아, 균류 및 조류와 같은 미생물의 작용으로 분해되는 고분자”, 가수분해성 고분자는 “가수분해에 의해서 분해되는 고분자”, 광분해성 고분자는 “자연광 특히 자외선의 작용으로 분해되는 고분자”, 산화분해성 고분자는 “산화에 의하여 분해되는 고분자” 이다. 한편, 일본의 생분해성 플라스틱 연구회는 생분해성 고분자를 “자연계에 있어서 미생물이 관여하여 환경에 악영향을 주지 않는 저분자 화합물로 분해되는 고분자”로 정의하고 있다.

생분해성 고분자의 분해는 가수분해, 산소, 리파아제와 같은 효소에 의한 에스

테르 결합의 가수분해 반응 등에 의하여 일어난다. 초기에는 분해를 촉진하기 위하여 녹말성분을 첨가하는 방법을 썼는데 수분에 민감한 녹말의 특성으로 인하여 제품이 폐기되기도 전에 분해되어 버리는 문제로 인하여 성공적인 방법으로 채택되지는 못하였다.

분해속도는 고분자의 구조 및 형태학, 미생물의 생식 환경, 산소의 활성에 따라 크게 달라진다. 고분자 줄기사슬에 아미드, 에스테르, 요소, 우레탄과 같은 가수분해가 가능한 결합이 존재하고, 수용성인 분해 효소가 접근하기 쉽도록 친수성 세그먼트가 있으면 유리하다. 단백질 분해 효소는 수산, 카르보닐 메틸, 페닐기 등의 치환된 형태를 갖는 경우에 유리하고, 선형의 고분자로 반복단위가 약간 긴 쪽이 좋으며, 방향족 보다는 지방족의 분해가 더 쉽다. 생분해성 고분자의 분해는 생분괴성과는 달리 빠른 시간 안에 물과 이산화탄소로 완전 분해되어 자연계에 순환되므로 공해가 전혀 없고 인체에도 무해한 특징을 가지고 있다.

생분해성 고분자재료는 미생물이 생산하는 생체고분자, 미생물이 생산하는 젖산(lactic acid)과 같은 생화학물질 등을 합성원료로 하는 합성 고분자, 그리고 천연 화합물을 원료로 하는 고분자 등으로 구분할 수 있다.

미생물 생산 고분자는 미생물이 만들어내는 생체고분자를 활용하여 플라스틱과 같은 기능을 갖는 물질을 만드는 것으로서, PHB(poly-3-hydroxybutyrate)나 PHB/PHV(poly-3-hydroxyvalerate)등과 같이 폴리알카노에이트(polyalkanoate)인 세포내 고분자와, 플루란(pullulan)과 같은 다당류인 세포외 고분자로 나눌 수 있다. PHB는 PHA(polyhydroxyalkanoate)족의 일종인 천연 폴리에스테르로 D-3-hydroxybutyric acid가 직선상으로 연결된 단일 중합체이고 다양한 세균들이 세포내에서 합성하는 에너지 저장물로서 전분이나 글리코겐과 같은 생물학적 기능을 가진다. PHB의 특성과 용도는 <표 2>와 같으며, 생의학분야, 의약품, 식품, 화장품, 그리고 공업용 등 여러 분야에 응용되고 있다.

미생물이 생산하는 다당류에는 잔탄검(xanthan gum), 알긴산염(alginate), 플루란, 커들란(curdlan), 덱스트란(dextran), 그리고 레반(levan)등과 같이 미생물의 세포 밖으로 배출되는 점액성의 세포외 다당류와 HA(hyaluronic acid)와 같은 세포내 다당

류가 있다. HA는  $\beta$ -D-glucuronic acid와 N-acetyl-glucosamine이 상호 결합되어 펼쳐진 사슬모양의 무색 투명한 고점도 용액상 고분자이다. 세포내 다당류인 HA는 일반적으로 닭벼슬에서 분리되고 분자량은 수만에서 수백만에 이르며 저분자량 물질은 화장품용으로, 고분자량 물질은 의약품용으로 쓰인다.

<표 1> 분해성 고분자의 종류 및 주요 용도

| 구분          | 종류                                | 적용수지                                                                     | 용도                                             |
|-------------|-----------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| 생분해성<br>고분자 | 미생물 생산고분자<br>(biopolymer)         | 폴리히드록시부틸레이트계,<br>다당류계                                                    | 식품 및 화학제품 첨가제,<br>의학용 재료 분해성 포장<br>재, PP 대체용 등 |
|             | 합성고분자                             | 폴리카프로락톤(PCL),<br>폴리락티드(PL)<br>폴리글리콜리드(PG)<br>2가 알코올과 2염기산으로<br>제조된 폴리에스터 | 봉합사, 약물전달용(DDS)                                |
|             | 천연고분자                             | 천연다당류계, 키틴계                                                              | 의료용                                            |
| 생분괴성<br>고분자 | 저분첨가형                             | PE + 전분                                                                  | 1회용 기저귀 라이너<br>쓰레기봉투, 쇼핑백,<br>멀치필름             |
|             | 지방족 폴리에스터<br>첨가형                  | PE+PCL                                                                   | PCL과 각종 범용수지블렌<br>드                            |
| 광분해성<br>고분자 | 금속이온계 고분자<br>마스터배치 첨가형            | PE+금속이온                                                                  | 멀치 필름, 쇼핑백, 식품포<br>장재                          |
|             | 비닐-케톤계<br>공중합물                    | PS, PE, PP+비닐-락톤계 공중<br>합물                                               | 뉘시미끼통 커버, 종이, 코<br>팅, 접시, 컵, 멀치 필름             |
|             | 에틸렌-일산화탄소<br>계 공중합물 마스<br>터배치 첨가형 | PE+에틸렌 -<br>일산화탄소 공중합물                                                   | 6개의 팩을 연결하는 고리                                 |

<표 2> PHB의 특성 및 용도

| 응용분야             | 특 성                                          | 용 도                                                                                                 |
|------------------|----------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 의료용              | 공기, 수분, 자외선에 대한 안전성<br>인체 무독성 생체조직과의 용화성     | 수술용봉합사, 수술용 슝 접골 이음쇠, 가제, 유화제, 1회용 의료기, 부인 위생복 인공장기(인공신장, 천공폐), 항혈전성 생체고분자막(혈장, 체액 등의 여과와 투석), 인공피부 |
| 의약품<br>식품<br>화장품 | 서방성<br>무독성, 다공성<br>기체차단효과<br>압전성<br>자외선 차단효과 | 약품전달수단<br>식품 포장용 필름, 특수 포장재<br>압력감지장치<br>합성향료, 호르몬, 향생제 등<br>다이어트식품, 자외선 차단용 크림류                    |
| 공업용              | 생분해성<br>PE, PP와 물리, 화학, 기계적 유사성              | PE 및 PP 대체용                                                                                         |

합성 생분해성 고분자는 발효기술에 의해 낮은 가격으로 생산되는 아미노산, 당, 폴리에스터 등을 원료로 고분자 합성기술을 적용하여 만들어진 다. 합성 생분해성 고분자는 미생물생산 고분자가 갖고 있는 기술적 어려움을 보완할 수 있고 기능의 조절이 용이하여 풍부한 변화를 부여할 수 있어서 이상적인 생분해성 고분자로 평가되고 있다. 지금까지 많은 종류의 합성 생분해성 고분자가 개발되었지만, 이들 대부분은 가격이 매우 비싸기 때문에 <표 5>와 같이 의료용 재료 등의 고부가가치 제품에 한하여 이용되고 있다. 이들 중 PG(Polyglycolide)는 분자구조의 대칭성이 크고 결정성이 높아서 용매에 대한 용도가 아주 낮으며 열분해가 심하게 일어난다. 생체 내에서는 4~6주만에 인장강도가 상실되며 서서히 질량이 감소하는 특성을 이용하여 Cyanamid사에서 Dexon이라는 상품명으로 최초의

합성 흡수성 봉합사를 제조하였다.

PL(Polyactide)은 L(-)와 D(+)의 광학 이성질체를 가지고 있으며 PLL(Poly-L-lactide)과 PDL(poly-D-Lactide)은 고결정성이고, PDLL(poly-D, L-lactide)은 저융점의 비결정 고분자이다. PL은 PG에 비하여 결정성이 낮아 융점이 낮고 용매에 대한 용해도가 크다. PL의 분해는 PG와 비슷한 단순 가수분해이나, PG보다 분해속도가 훨씬 느리다.

G와 L의 공중합으로 분해속도를 조절할 수 있으며 Johnson & Johnson사의 Vicryl 봉합사는 G : L이 90 : 10인 PGL 공중합체이다.

PG 및 PL 다음으로 보편화되어 PCL(Polycaprolactone)은 융점이 63℃이고 Tg가 -60℃인 부분결정성 폴리에스터로 단순 가수분해의 1단계와 효소가 작용하는 2단계로 분해된다. PCL은 정형외과용 브레이스, PC/PCL 필름, PP/PCL 포장밴드 등으로 사용되며 Union carbide사의 Tone, Daicel Chemical사의 Placel 등의 제품이 있다.

한편, PD(polydioxanone)는 PG보다 유연하여 모노필라멘트 봉합사로 사용되며 생체 내에서 강도유지기간이 6주 정도이고 완전히 흡수되는데 1년이 걸리는 것으로 알려지고 있다.

지방족 2가 알코올과 지방족 2염기산을 조합하여 합성되는 생분해성 지방족 폴리에스터는 Sn, Ti 등의 고효율 중합촉매와 다이소시아네이트 등의 사슬연장제를 사용하여 고분자량으로 중합된다. 이 계열에 속하는 것으로는 부탄디올과 숙신산의 조합으로부터 합성되는 폴리부틸레숙시네이트(polybutylene succinate, PBS)가 대표적이며, Showa Highpolymer 사의 Bionolle와 국내 SK 케미컬사의 Sky Green 등의 제품이 시판되고 있다.

이상 열거한 합성고분자들과는 달리 천연고분자는 본질적으로 생분해성을 가진다. 이러한 생분해성 고분자에는 셀룰로스, 헤미셀룰로스, 펙틴, 리그닌 및 저장탄수화물인 전분 등의 식물에서 유래하는 것과 새우, 게 등의 껍질에 포함된 키틴, 콜라겐 등을 기초로 하는 동물에서 유래한 것들이 있다. 키틴은 창상 피복재와 의약 캡슐 등에 사용되며, 콜라겐은 캣갓(cat gut)이라는 최초의 수술용 봉합사로 사용된 바 있다.

<표 3> 의료용으로 응용되는 합성 생분해성 고분자 대표적인 예

| 고분자 종류                          | 특성 및 응용                                                                                                                                   |
|---------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Polyglycolide(PG)               | 임상사용이 가장 먼저 승인된 합성 생분해성 고분자                                                                                                               |
| Poly lactide(PL)                | 수술용 봉합사, DDS, 정형외과용 이식재료, 혈관이식 재료로의 적용을 시도 중                                                                                              |
| Polycaprolactone(PCL)           | PG나 PL보다 매우 느린 생분해속도를 나타내며 필름이나 포말형태로 인공피부로 사용, 인색재나 파임재로 임상시험중                                                                           |
| Polyddioxanone                  | 흡수성 결착용 클립으로 Absolok 이라는 상품명으로 판매되고 있음                                                                                                    |
| Polyanhydrides                  | DDS를 위해 특별히 고안된 표면부식 고분자, 뇌염등의 치료를 위한 이식용 DDS로 임상시험중                                                                                      |
| Polycyanoacrylates              | 생접착제(bioadhesive)로 사용                                                                                                                     |
| Polyorthoesters                 | DDS를 위해 개발되어 연구중                                                                                                                          |
| Poly( $\gamma$ -ethylglutamate) | 분해성 봉합재와 DDS용으로 연구중, 일반적인 폴리아미노산의 기본 골격에비아미드 결합을 끼워 넣음으로써 얻어진 고분자군                                                                        |
| Pseudo-poly(aminoacid)s         | 세린(serine) 및 히드록시프롤린(hydroxyproline)으로 부터 나온 폴리에스터와 티로신(tyrosine)에서 나온 polyiminocarbonate가 보고됨. 고강도의 정형외과용 이식재료, DDS 및 면역활성 보조제로의 응용이 제안됨 |

## 2.1 의료용

봉합사는 의료용 섬유고분자 중에서 생체내의 수술에 가장 널리 사용되는 재료로서 세계적으로 연간 100억개 이상이 사용되고 있다. 봉합은 인체 손상부위를 손으로 꿰매는 매우 단순한 작업으로 다음과 같은 조건이 요구된다.

- ① 멸균이 용이해야 하며 멸균상태를 보존할 수 있을 것
- ② 조직 통과성이 쉬워야 하며 조직을 손상시키지 않을 것
- ③ 매듭시 미끄러짐성이 우수하고 탄성을 지녀 매듭을 묶기가 용이할 것
- ④ 매듭 안정성이 우수할 것
- ⑤ 이물 반응성이 적을 것
- ⑥ 강도, 특히 매듭강력이 클 것

봉합사를 포함한 모든 의료용 재료는 반드시 멸균을 거쳐야 하는데 병원에서는 건열법에 비하여 유효성이 우수한 증기 멸균법을 일반적으로 적용하고 있다.

멸균법의 종류는 다음과 같다.

- 가열 : 건열법(160~180℃, 0.5~2시간), 고압증기법(오토클레이브법, 스팀법, 121~136℃, 30분 이상)
- 기체 : EOG(ethylene oxide gas)법 (40~55℃, RH 45~60%, 수시간), 포름 알데히드 법(40~60℃, 3시간)
- 방사선 : Co<sup>60</sup>  $\gamma$ -선(2.5Mard), 전자선, 자외선(253.7nm)
- 여과 : 필터(기체용, 액체용, 여과공 크기 0.2 $\mu$ m)

의료용 생체재료 섬유고분자는 이와 같은 각종 멸균법에 견뎌야 한다. 내열성이 낮은 재료로 된 일회용 제품은 EOG법이 일반적으로 사용되며 방사선법이 이용되기도 한다. 비중이 점차 증가하고 있는 전자선멸균법은 내방사선성 PP주사기, 피펫 등에 주로 사용되고 있다.

봉합사에는 바늘이 부착된 것과 바늘이 부착되지 않은 것이 있다. 바늘이 부착된 봉합사는 바늘과 실의 접합부위가 굽기 차이가 적고 표면이 매끄러워 조직 손상을 최소화하여야 한다. <표 4>는 미국약전(United States Pharmacopeia, USP)에서 규정한 합성봉합사의 굽기에 따른 매듭 강력이다. 유럽에서는 미터 규격(metric size)을 채용하고 있으며 봉합사의 직경을 mm로 나타낸 최소 직경을 10을 곱한 수치로 나타낸다.

<표 4> 합성 봉합사의 굵기 및 매듭강력

| USP 규격 | 미터 규격 | 직경(mm) |       | 매듭강력(kg) |
|--------|-------|--------|-------|----------|
|        |       | 최소     | 최대    |          |
| 10-0   | 0.2   | 0.02   | 0.029 | 0.016    |
| 9-0    | 0.3   | 0.03   | 0.039 | 0.036    |
| 8-0    | 0.4   | 0.04   | 0.049 | 0.06     |
| 7-0    | 0.5   | 0.05   | 0.069 | 0.11     |
| 6-0    | 0.7   | 0.07   | 0.099 | 0.20     |
| 5-0    | 1     | 0.10   | 0.149 | 0.40     |
| 4-0    | 1.5   | 0.15   | 0.199 | 0.60     |
| 3-0    | 2     | 0.20   | 0.249 | 0.96     |
| 2-0    | 3     | 0.30   | 0.339 | 1.44     |
| 1-0    | 3.5   | 0.35   | 0.339 | 2.16     |
| 1      | 4     | 0.4    | 0.499 | 2.72     |
| 2      | 5     | 0.5    | 0.599 | 3.52     |
| 3      | 6     | 0.6    | 0.699 | 4.88     |

봉합사는 흡수성 봉합사와 비흡수성 봉합사로 크게 나눌 수 있는데 비흡수성 봉합사는 손상부위의 치료 후에 흡수되지 못하기 때문에 잔류물이 생체에 나쁜 영향을 미치는 경우에는 흡수성 봉합사를 사용한다. 분해물의 생체 반응성이 낮고 필요한 기간만 강도를 유지하고 가격이 저렴하다면 생체 내에서 흡수되는 흡수성 봉합사가 훨씬 우수하다고 할 수 있다. 현재까지 개발된 봉합사의 특징은 다음과 같다.

#### (1) 흡수성 봉합사

##### 1) 캣갓(catgut)

양이나 소의 장막을 꼬아서 건조하며 표면을 연마하여 제조한다. 그러나 표면이 매끄럽지 못하고 분해속도가 크기 때문에 크롬처리를 한다. 생체 반응성이 강하며 합성 흡수성 봉합사와 비교할 때 사용량이 감소하고 있다.



## 2) 폴리글리콜리드(polyglycolide)

1970년경에 미국의 American Cyanamid사에서 최초로 폴리글리콜리드를 개발하여 Dexon이란 상품명으로 판매를 시작하였다. 판매초기에는 강도가 낮았으나 지금은 초기강도가 높으며 수술부위에 따라 차이가 있으나 강도 반감기가 약 3주 정도이다. 폴리글리콜리드는 2de 수준의 섬도에서는 유연하지만 이보다 커지면 강직하여 모노필라멘트 형태의 봉합사로는 부적합하다. 따라서 브레이드하여 일정한 굵기로 제조한다. 흡수성 봉합사는 중합, 방사, 연신, 브레이딩, 코팅, 열처리, 절단, 바늘부착, 멸균소독, 건조, 포장 등의 다단계 공정을 거쳐 제조된다. 일반적으로 브레이드사는 조직 통과성이 좋지 못하는데 표면을 코팅하면 조직통과성은 개선되지만 매듭안정성은 떨어지므로 적절한 코팅 물질의 선정이 매우 중요하다. 폴리글리콜리드는 폴리글리콜산(polyglycolic acid) 이라고도 한다.

폴리글리콜리드 봉합사는 1990년 초부터 일본 Medical supply사에서 개발하였으며, 한국에서는 1995년 삼양사에서 방사와 연신을 동시에 하는 스핀-드로 방식을 이용하여 매듭 강력이 우수한 봉합사를 제조하고 있다.

## 3) 글리콜리드-락티드 공중합체

글리콜리드(90mole%)와 락티드(10mole%) 공중합체를 Ethicon사에서 개발하여 Vicrl이란 상품명으로 1980년 초부터 판매하고 있으며 폴리글리콜리드 봉합사와 역학적 성질이 매우 비슷하다. Dexon과 다른 점은 스테아린산 칼슘과 폴리글라틴 370(글리콜리드/락티드 : 3/7)의 혼합물로 전체 중량의 약 5~10%에 달하는 양을 봉합사 표면에 코팅한 것으로서 매듭특성이 매우 양호하다.

## 4) 폴리디옥사논(polydioxanone)

폴리디옥사논은 PDS란 상품명으로 Ethicon사에 의해 90년대 초반부터 판매되고 있다. 폴리글리콜산이나 글리콜리드-락티드 공중합체로 된 봉합사가 멀티필라멘트인데 반하여 PDS는 조직통과성이 보다우수한 모노필라멘트 형태로 되어 있다. PDS의 강도유지율은 폴리글리콜산이나 글리콜리드-락티드 공중합체에 비해 매우

우수하다. 그러나 탄성률이 비교적 높기 때문에 매듭 특성이 브레이드 봉합사에 비해 떨어진다. American Cyanamid사는 이러한 결점을 보완하여 글리콜리드-트리메틸카보네이트의 공중합체로 된 모노필라멘트 봉합사를 Mexon이란 상품명으로 판매중이며 Ethicon 사는 글리콜리드와 카프로락톤의 공중합체를 연구 중에 있다. 일본에서는 파라디옥사논과 트리메틸카보네이트의 공중합체로 된 모노필라멘트 봉합사를 상품화하였고, 우리나라에서도 폴리디옥사논 봉합사 개발이 진행되고 있다. 영국에서는 미생물에 의해 제조되는 PHB[poly( $\beta$ -hydroxy acid)]에 의한 봉합사 제조 가능성을 시험중이다. 재생 콜라겐 봉합사에 대한 연구도 진행되고 있으나 강도유지율이 낮아 아직 공업화가 이루어지지 못하고 있다.

#### 5) 키토산

국내에서도 키토산을 이용한 수술용 봉합사의 개발이 활발한 실정이다. 키틴이라는 천연고분자를 이용하여 천연 키틴 섬유를 만들려는 시도는 1926년 Kunike가 농황산에 키틴 6~10%를 용해, 섬유화하여 섬유의 강도가 2.5kg/dtex인 섬유를 제조한 것을 시작으로 1920~1930년대에 그 연구가 집중되었다. 그러나 1930년대 후반 합성섬유 개발과 더불어 섬유개발에 관한 연구 집중이 상업적으로 보다 매력적인 합성섬유쪽으로 이동하였고, 그 결과 키틴섬유에 관한 연구도 크게 감소하여 1970년대 키틴 및 키토산의 많은 독특한 성질이 발견될 때까지 소수의 연구자들에 의해서만 연구가 진행되었으며 그 이후 점차 연구자들의 관심을 받게 되었다.

키토산은 키틴에서 아세틸기를 제거한 천연고분자인데 키틴은 게, 새우, 곤충 등의 갑각류와 균류 등의 외벽에 단백질과 복합체로 존재하며, 식물의 셀룰로스 와 같이 생물체의 골격을 형성하고 외부로부터 생물을 방어하는 역할을 한다. 키틴 역시 생물이 생산하는 천연고분자이며 연간 생산량이 100억톤으로 추정되고 있고, 그 구조가 견고해 용해 및 분산이 어려운 관계로 과거에는 공업적인 이용이 어려웠지만 최근 다시 연구가 활발하여 여러가지 유도체와 그 효능 및 응용방법이 개발되고 있다.

키틴은 화학적으로는 N-아세틸글루코사민이 직쇄상으로  $\beta$ -1,4 결합한 것인데 인접한 수산기들이 수소결합하여 강고한 결정구조를 형성하고 있다. 키토산도 또한 일부 잔류균의 세포벽을 구성하는 천연 고분자 화합물이며 키틴의 아세트 아미드기에서 아세틸기가 떨어진 2-아미노-2디옥시-D-글루코스의  $\beta$ -(1-4) 결합 다당이다. 키토산은 흡착성, 보습성, 유화성 및 생분해성을 가진 무독성 물질로서 생리활성 기능을 갖고 있어 면역력 증가는 물론 지방산 흡수를 저해하고 콜레스테롤을 조절하여 미생물의 증식을 억제하는 항균작용으로 항종양 활성, 항균작용, 항궤양작용, 항콜레스테롤, 장내 유용세균 성장촉진 작용, 식물세포의 활성화 및 면역부활 작용 등 다양한 기능을 가진 것으로 알려져 있어 차세대 소재로서 주목받고 있으며 인류 최후의 생물자원으로까지 평가되고 있다. 키토산 섬유의 성질을 구체적으로 살펴보면 다음과 같다.

첫째, 글리세린과 프로피렌글리콜의 중간정도의 높은 수분보습작용을 나타낸다.

둘째, 탈아세틸화도가 높을수록 항 곰팡이성이 높으며 탈아세틸화도가 높을수록 항 곰팡이성이 높으며 탈아세틸화도가 높을수록 항 곰팡이성이 높으며 탈아세틸화도가 99%인 키토산은 곰팡이에 대하여 0.15%의 낮은 농도에서도 효과가 좋다. 0.015% 키토산에서 배양시간 4일이 경과하여도 대장균균의 세균증식이 보이지 않았다.

셋째, 수용자의 요구에 부응하여 원형은 물론 노즐단면의 모양을 변형시킴으로써 이형단면의 키토산 섬유를 제조할 수 있다.

넷째, 키토산 섬유의 고유저항은 상대습도 65%, 온도 23℃에서  $1.24 \times 10^5 \sim 2.8 \times 10^7 (\Omega \cdot \text{cm})$ 로 다른 유사 천연고분자인 셀룰로스 및 레이온 유사하거나 낮은 값을 나타내므로 섬유로 사용하였을 경우 정전기 방지효과도 우수하다.

다섯째, 강한 수소결합으로 인하여 용점이 나타나지 않으며 300~350℃에서 발열반응의 산화분해가 일어난다.

여섯째, 염료친화력이 뛰어나 우수한 염색성이 있으며 특히 반응성 염료와 친화력이 더욱 좋다.

키토산의 효능에 대해서는 일본 등지에서 이미 1980년대부터 관심을 보여 온

바 있고 국내에서는 1985년을 전후하여 학계에서 본격적인 연구가 시작되었다.

1998년 (주) 영덕 키틴 키토산에 의해 세계에서 처음으로 수술용 봉합사와 기능성 섬유소재를 키토산으로 만드는 기술이 개발되었다. 특히 이 제품은 단순한 봉합효과에서 그치는 것이 아니라 봉합사 자체가 치료효과를 갖고 있어 유용성에서 큰 장점이 있었다. 한편, 키토산 자체는 수입에 의존하여 경쟁력 부진의 주요 원인의 하나였는데, 최근 (주)키토바이오텍에서 품질이 대단히 우수하고 핵심성분의 함량도 풍부한 제품을 저렴하게 공급하여 국내 키토산 관련 산업의 발전이 크게 기대되고 있는 실정이다.

수술용 봉합사 외에도 인공피부, 정형외과용 이식 조직편, 인공 삽입장치, 약물 기타 생리활성물질의 전달수단으로 사용되고 있으며, 의료가운, 수술장갑 등의 용도 전개 또한 관련 산업체를 중심으로 시도되고 있다.

## (2) 비흡수성 봉합사

### 1) 견

세리신이 포함된 상태로 가연하여 실로 만든 경질

견사와 세리신을 제거하여 브레이드한 연질 견사가 있다. 오랫동안 경질 견사가 사용되어 왔지만 최근에는 실리콘으로 코팅된 연질 견사가 많이 사용되고 있다. 견은 다른 비흡수성 봉합사에 비해 조직통과성 및 강도유지율이 낮으며 생체와의 반응성도 강하기 때문에 사용량이 점차 감소될 것으로 예상된다.

### 2) 나일론

인장강도가 높은 모노필라멘트 형태의 봉합사는 조직 통과성이 우수하기 때문에 성형외과 및 신경외과 등 외과영역에서 많이 사용되고 있다. 그러나 아미드 결합을 가지고 있기 때문에 약간의 강도저하와 생체와의 반응성이 존재한다. 미끄러지는 성질이 있어서 여러 번의 매듭이 필요하지만 견보다는 매듭을 묶기가 쉬우며 브레이드 된 봉합사도 있다.

### 3) 폴리프로필렌

모노필라멘트로서 조직통과성이 우수하고 초기강도, 강도유지율 매듭특성이 어느 봉합사보다도 우수하며 이물 반응성이 극히 낮다. 이와 같은 우수한 특성을 가지고 있어 심장혈관수술에 있어서 대표적인 봉합사로 사용되고 있으나 고가로 인하여 널리 보급되지 못하고 있다.

### 4) 폴리에스터

폴리에스터사는 높은 강도를 가지고 있으며 강도유지율 또한 매우 우수하다. 모노필라멘트로 된 것은 없고 브레이드사이기 때문에 그다지 많이 보급되어 있지 않다. 그러나 최근에 테트라메틸렌테레프탈레이트(16%)-부틸렌테레프탈레이트(84%) 블록공중합체로 이루어진 모노필라멘트 봉합사를 Davis & Geck사에서 Novafil이란 상품명으로 판매중이다.

### 5) 기타

스테인레스스틸은 인장강력이 높고 생체와의 반응성이 낮지만 매듭성질이 떨어지는 단점이 있다. 면사나 PE사는 거의 사용되지 않고 있으며 금속사로는 티타늄, 천연사로는 마, 합성사로는 PTFE(polytetrafluoroethylene) 등이 있다.

## 2.2 일반용

의료용 이외에 생분해성 섬유의 용도로는 생활자재, 토목 및 건축자재, 농업 및 원예자재, 의류, 포장재 등이 가능하다. 일반용 분야의 소재로는 폴리락틱산(Polylactic Acid(PLA)), 재생 셀룰로스인 텐셀(Tencel), 우유함입레이온, 콩섬유(Soybean Fiber) 등이 있다.

PLA는 락티드(Lactide)의 축중합에 의해 합성되는 폴리에스터로서, 그 원료는 주로 감자와 옥수수에서 얻어진다. 즉, 락트산(Lactic Acid)의 축중합에 의해 저분자량의 PLA가 합성되고, 이 PLA는 다시 결합제(coupling agent)에 의해 서로 이어

저 고분자량의 PLA가 된다.

이것을 폴리에스터나 나일론과 같이 용융방사, 용융성형 등으로 목적하는 제품을 만드는데, PA와 PET의 중간정도의 성질을 가지고 있으며 PLA는 가연(Textured), 분산염료 가염성 및 스펀본드 부직포용으로 사용될 수도 있다.

PLA 자체는 새로운 수지가 아니다. 이미 1932년 나일론을 발명한 캐러더즈(Carothers)가 전공 하에서 락트산을 가열하여 저분자의 유지를 제조한 바 있고, 이것을 듀폰, 에티콘이 연구를 계속하여 비로소 자연적으로 소멸하는 성질을 요구하는 용도로 개발하였지만, 너무 비싼 것이 문제였다. 최근 들어 옥수수를 발효하여 락트산을 제조하는 방법이 개발되어 제조원가를 낮추게 됨으로써 다시 관심을 갖게 된 것이다.

미국 농무성은 이미 옥수수 섬유에서 옥수수 수지를 추출하는 여러가지 방법을 조사하는 연구를 수행하였으며, 이 옥수수 수지를 최적 추출방법은 알칼리 용액으로 옥수수 수지를 추출하고 석회수로 불순물을 제거하며, 최종적으로 알코올 처리된 용액에서 비용해성 옥수수 수지를 회수하는 것이다. 이 옥수수 수지는 물에 용해시키면 투명하고 점성있는 용액을 형성한다. 옥수수 수지는 식품에 첨가하여 부피를 불릴 때 사용할 수 있고 점착제나 생분해성 필름 및 PLA의 주원료로 사용된다. 게다가 잔류 옥수수 섬유는 여전히 동물사료로 쓰일 수 있다. 이러한 옥수수 추출물은 가치있는 부산물이 될 잠재성이 있으며, 옥수수에서 전체적인 연료용 알코올 생산단가를 크게 낮추어 줄 수 있을 것으로 기대된다.

PLA는 석유가 아닌 식물로부터 얻어진 완전히 새로운 합성형태로써 토양이나 물에 폐기되었을 때 토양중의 미생물의 활동을 통하여 이산화탄소와 물로 완전하게 분해된다. 이산화탄소는 식물의 광합성을 통하여 옥수수의 생육에 재사용되어 다시 전분이 되므로, PLA는 자연순환형을 형성하는 탈석유, 자연순환의 친환경적 생태수지/섬유라고 할 수 있다. PLA 섬유의 물성을 폴리에스터 및 나일론과 비교해 보면 다음 <표 5>와 같다.

<표 5> PLA 섬유의 물성 비교

| 항 목       |      | PLA섬유 | 폴리에스터   | 나일론     |
|-----------|------|-------|---------|---------|
| 물리적<br>성질 | 비중   | -     | 1.27    | 1.14    |
|           | 굴절율  | -     | 1.4     | 1.57    |
|           | 융점   | ℃     | 175     | 215     |
|           | Tg   | ℃     | 57      | 40      |
|           | 흡습율  | %     | 0.5     | 0.45    |
|           | 연소열  | Cal/g | 4,500   | 7,400   |
| 섬유성능      | 강력   | g/d   | 4.5~5.5 | 4.5~6.0 |
|           | 신도   | %     | 30      | 40      |
|           | 영율   | Kg/mm | 400~600 | 300     |
| 염색성       | 염료   | -     | 분산염료    | 분산염료    |
|           | 염색온도 | ℃     | 110     | 100     |

미국 Argonne 국립연구소가 일본계 회사인 Kyowa Hakko(USA)와 라이선스 계약을 체결하여 감자폐기물을 공급원으로 하는 발효공정에 의해 락트산을 생산하는 기술을 보유하고 있고 Cargill and Ecochem Technologies는 락트산을 그 탈수 이합체 (dehydrated dimer (Lactide))로 전환한 후 개환 중합에 의해 고분자량의 PLA를 합성하는 2단계 공정에 대한 기술을 보유하고 있다.

일본은 주로 PLA 블렌딩, 방사 및 제조, 차별화 섬유 개발, PLA 공중합물 등의 연구가 주종을 이루고 있다. 초기에는 PLA를 단독으로 방사하는 방법을 채택하였지만, 최근에는 여타 물질을 공중합하거나, 복합 섬유 형태로 방사하기 위한 노력이 실행되고 있다.

생분해성 섬유에 대한 인식 자체는 아직 널리 확산되지 않았으나 환경친화적인 측면에서 PLA는 차세대 섬유의 선두주자로서 중심적인 기술 연구가 진행되고 있다. 이러한 활동은 원료가 풍부한 미국을 중심으로 진행되고 있다.

텐셀(Tencel)은 재생 셀룰로스 섬유로서 기존의 비스코스 공정과는 달리 셀룰로스를 위한 새로운 비수용성 용매인 무독성 N-메틸-모폴린-N-옥사이드 (NMMO)를 적용한 것이다. NMMO 모노하이드레이트에 용해된 목재 펄프(Pulp) 용액을 희석된 수용성 NMMO 속으로 방사하여 얻어지며, 용매는 완전히 회수되기 때문에 환경친화적이다. 특히, 텐셀(Tencel)은 토양에 묻힐 경우에 6주 후 완전 생분해되는 특징을 가지고 있기 때문에 생분해성 섬유 중 가장 상업적으로 성공적인 것이라고 말할 수 있다. 공해산업인 기존의 레이온 섬유를 대체할 수 있으며, 기존 공정 대비 매우 간단한 생산 공정 및 에너지 측면에서 장점을 가지고 있다. 또한 환경친화적인 섬유로서 용제회수율이 99.5%이상이며, 섬유자체의 건·습 강도가 매우 높고 자연적인 촉감 및 청량감, 피치스킨 필링(Pitch skin feeling)을 특징으로 하고 있다. 사업적인 측면에서 연간 6조원 규모의 관련제품의 가격 경쟁력을 확보할 수 있는 획기적인 제품으로 전망되고 있다.

우유혼입 레이온의 물성은 일반 레이온과 유사하나, 우유 단백질이 천연 항균성을 지니고 있기 때문에 이 소재 스스로 항균성을 지니고 있으며, 일반 레이온에 비해 우수한 염색성도 함께 보유하고 있다. 더구나 천연 우유단백질을 사용하기 때문에 이 소재 스스로 항균성을 지니고 있으며, 일반 레이온에 비해 우수한 염색성도 함께 보유하고 있다. 더구나 천연 우유단백질을 사용하기 때문에 사람의 피부에 적합함은 물론 생분해성과 함께 연소시 가스발생이 없어 환경친화적인 특성으로서 또다른 차별화 소재로 자리 잡게 될 것으로 내다보이고 있다. 이 분야의 선두기업은 일본의 다이와보레이온사로써 종래에 문제가 있었던 방사성(Spinnability)과 섬유 특성을 크게 개선하여 현재는 우수한 성지르이 유유혼입 레이온을 생산하고 있다.

콩섬유는 중국 화강그룹의 리관기 회장이 10여년 연구 끝에 지난 2001년 개발한 신소재로 콩(대두) 단백질로 이루어진 천연 식물성 섬유이다.

콩섬유는 기름을 제거한 대두 잔여물로부터 구형 단백질을 추출, 기능성 작용제를 첨가해 단백질의 공간구조를 변화시켜 습식방사법을 통해 0.9~3.0dtex인 원사로 만들어진다. 횡단면은 평평한 아령형으로 종향 표면은 대나무처럼 홈이 패



어 있으며 권취상태에서 약간씩 굽혀져 있는 모폴로지(morphology) 구조를 갖는다. 구성물질로는 23~55%가 아미노산이며 77~45%가 폴리비닐알코올(PVA)과 기타물질로 이루어진다. 구체적으론 18~20가지의 다양한 아미노산으로 구성되고 아미노산의 측기에 -OH, -NH<sub>2</sub>, -COOH 등의 다양한 활성기단 물질들이 화학반응에 참여하게 된다.

콩섬유의 특징은 첫째, 식물성으로 인해 가볍고 부드러우며 매끈한 느낌을 가지고 있다. 따라서 캐시미어, 실크, 울의 대체가 가능할 것으로 예측된다.

둘째, 가격이 저렴하다. 실크의 3분의1, 캐시미어의 15분의 1수준에 지나지 않아 고품질의 저렴한 천연 신소재로 경쟁력을 갖추고 있다.

셋째, 항균 및 항알러지 기능이 있다. 중국 상해시 예방의학연구원의 검사결과 보고서에 의하면 대장간균, 황색포도상구균, 백색염주균에 대한 억제기능이 있으며 항알러지 기능을 보유하고 있다.

넷째, 피부노화를 예방한다. 피부 노화를 막는 물질로 알려진 토코페롤과 사포닌, 비타민 드잉 풍부하게 함유되어 있어 대두섬유로 만들어진 의류를 착용하게 되면 피부노화 예방에도 효과가 있을 것으로 예상된다.

중국 리관기 회장은 10년동안 160억원의 대규모 자본을 투자하여 지난 1999년 세계발명특허를 출원하였고, 그 후 연구와 개발을 지속하여 현재에 이르고 있으며 현재 양산단계에 접어들어 중국 내수는 물론 외국에 수출도 하고 있다. 그러나 우리나라에서는 콩섬유 자체의 개발에 대한 연구는 진행되고 있는 바가 없다.