

기능성 섬유의 새로운 전개

1. 서 언

기능성 고분자라는 말이 처음으로 사용된 것은 1972년이다. 그후 37년이 되었으며, 그 동안 기능성 분자 및 고분자의 발전은 눈부신 것이었다. 섬유에서는 일반적으로 통상의 의류이외에 사용되는 특수한 기능을 가진 섬유를 기능성 섬유라고 부르고 있다.

현재 많은 기능성 섬유가 개발되어 시장을 넓혀가고 있다. 기능성 고분자는 외계의 자극에 따라 다양하게 작용하는 고분자이다. 이러한 기능의 근본은 정밀하고 교묘한 생명활동의 구조와 유사한 것이다. 본 연구에서는 생체의 기능을 배우고 더 나아가 그것을 초월한 기술, 소위 바이오 미메틱스(Bio-mimetics)를 일찍부터 제안, 생체의 화학기능 및 효소기능에서 터득한 기능성 고분자·기능성 섬유의 개발을 지속하고 있다. 여기서는 생체로부터 터득한 기능성섬유를 중심으로 연구내용을 소개하고자 한다.

2. 바이오 미메틱스와 기능성섬유의 개발

생체는 정밀하고 교묘한 기능을 갖고 있다. 예를 들면, 에너지 변환기능, 운동기능, 정보처리와 전달기능, 재생, 발생, 분화기능 등을 들 수 있다. 생체를 구성하는 최소단위는 원자이며, 이와 같은 생체 특유의 기능은 분자가 집합하여 하나의 조직을 형성한 세포 안의 소조직 수준 이상이다. 즉 생체가 가진 특이한 기능은 분자의 집합시스템(초분자시스템), 복합시스템으로부터 발현한다.

최근 분자생물학이나 의학이 급속히 발전하여 생체기능이 분자 수준에서 해명되고, 유기화학이나 고분자화학과 관련된 단어로 표현할 수 있게 되면서 이 분야에서의 학술적 연구가 더욱 활성화되어 왔다. 따라서

견(絹)으로부터 발전한 합성섬유를 중심으로 하는 섬유기술 과학의 역사를 바탕으로 생체의 고분자·섬유구조와 기능성 분자시스템을 섬유영역에 전개시킨 차세대 섬유 개발의 가능성이 있는 것이다. <표 1>은 생체기능에서 유래된 기능성 섬유의 개발개념과 구체적 예를 나타낸 것이다. 이미 몇 가지는 개발이 성공하여 실용화된 것도 있으나, 아직 미개발 분야가 많아 금후의 성과가 크게 기대되는 연구영역이다.

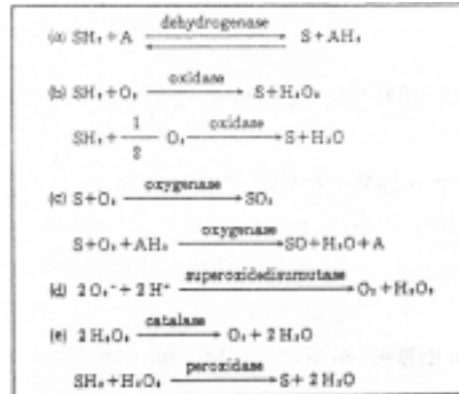
<표 1> 기능성 섬유의 개발개념과 구체적 예

생 체	발생·분화 기능	복제, 세포배열, 세포간 인식, 난분할에서 낭배형성	고감도 인식 센서시스템, 각종 인텔리젼트화 시스템
	운동기능	근육, 편모모터, 새 날개 물고기 지느러미의 추진 뱀의 포복, 굽는 풀,	인공근육, 분자모터, 각종 구동기, 연체로봇, 인공심장, 동물형 이동기구, 로봇,
	형태를 이용한 기능	골격, 뼈, 치아	고강력 고탄성 재료, 각종 건축재료, 천연섬유의 단면을 본뜬 합성섬유, 나비의 날개 모양을 본뜬 원단, 인공피부, 호흡을 하는 섬유, 인공피혁, 인공모피, 인공뼈, 인공치아
	물질 인식, 분리, 운반기능	효소 기질의 수확, 세포막의 수확	각종 센서, 초이온전도체, 중공사, 인공투석막, 인공신장, 인공피부
		혈액 (헤모글로빈, 미오그로빈)	이온센서, 이온수송막, 산소투과막, 산소센서, 인공혈액, 인공폐
	물질변환 기능	효소, 보효소, CO ₂ 로부터 당의 합성	인공효소, 소취섬유, 효소센서, 바이오리액터, C ₁ 화학, 촉매, 미이용 자원의 화학, 산림욕섬유
	정보 전달·처리	면역, 호르몬과 결합한 수용체, 신경전달물질, 신경회로망, 치토크롬	생체센서, 인공신경, 초이온전도체, 도전성섬유, 전자기능재료, 분자회로, 분자소자, 바이오컴퓨터, 분자컴퓨터
	에너지 변환 기능	시세포의 자극수용체, 대사계 광합성, 수소발생 조류 클로로 플라스트 고에너지 물질이용	인공안구, 수소자원, 클린에너지, 인공 광합성시스템, 광전도 재료, 광기능 재료

3. 소취기능 섬유

생체내 산화반응은 산화환원효소(oxidoreductase)로 총칭되는 일종의 효소작용에 의해 이루어진다(반응식 (a) (e) 참조). 예를 들면 (a)와 같이, 기질(SH_2)을 NADH와 같은 전자수용체에 의해 탈수소하여 산화생성물(S)을 얻는 반응, (b)와 같이, (a)의 전자수용체로서 O_2 를 사용하고, S와 H_2O_2 를 생성하는 반응, (c)와 같이, 분자상태의 산소를 1원자 또는 2원자 첨가하는 반응, 이 H_2O_2 를 사용하여 기질을 과산화수소 산화 하는 반응과 2분자의 과산화수소를 분해하는 (e)와 같은 반응, 생체산화의 부산물로 생성되는 O_2^- (super oxide anion)을 (d)와 같이 산화 분해하는 반응 등이다. 각각의 반응에는 아래의 반응식에 나타난 효소가 작용한다.

<생체내에서의 산화방법>



이러한 종류의 산화효소 중에서도 철 포피린(porphyrin)을 함유한 단백질은 (b), (c), (e)의 반응을 강력하게 촉진하는 촉매로 주목된다.

일련의 산화효소의 활성모델로서 [1], [2] 등이 유효하다. 예를 들면, Fe(III)-, Co(II)-착체 [1], [2]에 의한 2-머캅토에탄올($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$, RSH) 수용액 중에서 산소에 의한 균일계 산화반응은 <그림 1>에 나타난 바와 같은 메카니즘으로 표현되며, RSSR($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{S-SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)을 생성한다.

올속과정은 3원착체의 RS^- 측에서 O_2 측으로의 전자이동이며, 그 속도정수를 $k_5[\text{min}^{-1}]$ 라고 하면 [1], [2]의 $Fe(III)$ -, $Co(II)$ -착체의 k_5 값은 $600 \sim 800\text{min}^{-1}$ 이며, 프탈로시아닌(phthalocyanine) 고리 주변에 결합하고 있는 $COOH$ 의 수가 많을수록 크고 반응은 빠르다. 일반적으로 금속 프탈로시아닌은 회합(會合)하기 쉽고, 또한 2량체나 산소의 가교 착체를 형성하기 쉽다. 이와 같은 구조를 형성하면 기질인 RS^- 가 결합하기 어려워진다. 또한 주변의 COO^- 기가 많을수록 전기적인 반발과 입체장애에 의해 회합체가 생성되기 어렵게 된다.

또한 $Fe(III)$ -, $Co(II)$ -의 전자상태도 주변 카복실기가 가진 $-C=O$ 의 전자흡인성에 의해 바람직하게 되는 것으로 생각된다. 이와 아주 유사한 반응으로 티올유도체, 황화수소 등에 대해서도 용이하게 상온에서 일어난다. 이러한 모델은 그밖에 catalase, peroxidase, oxygenase와 유사한 반응을 일으킬 수 있다.

이들 효소의 유사반응에 의해 스카톨, 인돌류, 니코틴, 아세트알데히드 등의 분해, 페놀류의 산화반응이 일어난다. 또한, 주변부의 $-COOH$ 기에 의해 암모니아 및 아민은 이온착체를 만들기 때문에 악취물질 모두를 소취할 수 있다.

위에 나타낸 Fe , Co , Mn 착체를 섬유표면에 부여하는 방법은 ①염착, ②면, 레이온 등 천연섬유의 경우 카티온화 섬유에의 염착, ③착체를 결합한 폴리머에 의한 수지가공, ④섬유표면에의 고분자 반응, ⑤진공증착 등이 고려되고 있으며, ①, ②는 레이온섬유에 대해 적용하고 있다.

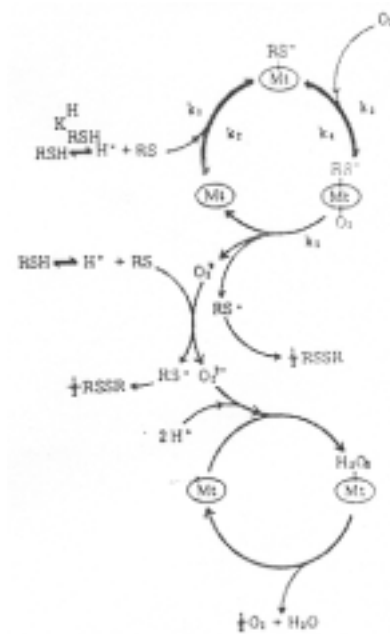
결정화도 16%의 다비정질(多非晶質) 레이온섬유에 직접염색법으로 염착할 때, 염욕의 농도가 낮으면 섬유표면에, 높아지면 섬유내부로도 착체는 흡착된다. 다공질(多孔質)섬유 내부에 용해된 $Fe-oapc$ [1]은, 피라노스(pyranose) OH 가 Fe 에 배위하고, 5배위 고스핀형으로 되어 있는 것이 확인되었다. 이 섬유에 의한 H_2O_2 의 catalase적 분해반응 올속단계의

속도정수는 190min^{-1} 이며, 섬유에 부여하기 전보다 고효율성으로 되었다. 그러나 RSH의 산소 산화반응의 k_5 값은 균일계의 1/30 1/100 정도이고, RSH는 섬유표면에서만 반응하는 것으로 생각된다. 3-클로로 2-히드록시프로필 트리메틸 암모늄클로라이드로 레이온섬유나 면을 처리하고 캐티온화 시킴으로서 Fe(III)-oapc를 표면에 부여할 수 있고, 효율도 향상하며 내세탁성도 중성세제로 50회 이상이 된다.

이와 같이 하여 얻어진 소취섬유(4.58wt-%를 부여) 0.7g을 1.5ℓ의 종이백에 넣고, 메틸머캡탄, 황화수소, 암모니아 및 트리메틸아민 가스를 주입하여, 일정시간마다 각각의 가스농도를 측정하면, 효소적 산화반응에 의해 소취되는 황화수소, 메틸머캡탄은 2 3시간 후에 완전히 검출한계 $<0.1\text{ppb}$ 가 되며, 다시 가스를 주입하여도 같은 거동으로 제거된다. 또한 중화반응에 의한 암모니아 및 트리메틸아민의 제거속도는 높지만, 포화되어 버리는 결점이 있다. 그러나 역치(閾値) 이하로는 제거할 수가 있다. 또한 이 섬유는 동일 체적의 야자껍질 활성탄에 비해 소취속도는 느리지만, 20 100배 이상의 악취가스를 반복하여 소거할 수 있다. 섬유의 세탁내구성도 우수하여 중성세제를 이용하면 50회 이상 세탁해도 그 효력을 잃지 않는다.

소취 레이온섬유는, <그림 2>에 나타난 것처럼 침구, 인테리어, 화장실용품, 개호(간병)용품, 의류, 가전용품, 애완용품 등에 폭넓게 실용화되고 있다.

최근, 이온교환수지(음이온 및 양이온)에 금속이온, Fe(III)-oapc, Co-oapc 등을 부여하여 현저하게 소취속도가 높아지고, 담배냄새 등 많은 악취성분을 고효율로 제거할 수 있는 다기능 소취제의 개발에 성공하여 현재 이를 응용한 제품이 전개되고 있다.



(RSH : 티올, Mt : Mn(III), Fe(III), Co(II) 등)

<그림 1> 인공효소에 의한 티올의 산화기구

섬 유	가 공	소취제	용 도	
비정질 레이온	소취가공	솜 부직포 직포 니트	침장구	이불, 담요, 배게, 다운(羽毛) 매트리스, 전기담요
			인테리어	카펫트, 커텐, 포치, 부엌매트, 벽지, 매트, 쿠션, 시트커버
일 반 레이온	카티온화/소취가공		화장실용품	에어클리너, 화장실매트, 화장지홀더, 슬리퍼
			개호용품	요실금커버, 요실금시트, 매트, 담요, 패드, 마스크
면			의류	네트, 드레스, 마스크, 스토킹, 내의, 모자, 트리코트
양 모			가전용품	에어콘필터, 전기담요, 핫카펫트
다운(羽毛)			애완용품	개줄, 애완용 타올, 패드
나일론			기타	헬멧, 헤어브러시, 인형, 행주

<그림 2> 철 및 코발트를 함유한 섬유를 이용한 소취제

4. 항균·살균섬유

생활환경에는 많은 미생물이나 곰팡이가 존재하지만, 섬유와의 관계에 대해서는, (1) 의복을 매개로 인체에 침입하여 증식함으로써 발생하는 질병 예를 들면 트라코마(trachoma), 결핵, 디프테리아, 인플루엔자, 백선, 옴, 이질, 장티푸스, 콜레라 등, 이러한 병원성 미생물이 아니더라도, 비병원성 미생물의 번식에 의해 피부를 자극하여 생기는 피부장해나 질병.

(2) 인체로부터 분비되는 땀, 피지 그밖에 노폐물이 부착하여 번식하는 수충(水虫), 기저귀발진, 누워서 지내는 노인의 등창.

(3) 의복을 보관중 미생물, 곰팡이 등의 번식으로 인한 섬유의 취화, 착색, 변색이 있다. 이를 예방하기 위해 항균제, 방미제(防黴劑), 방부제를 부여한 항균섬유가 있다.

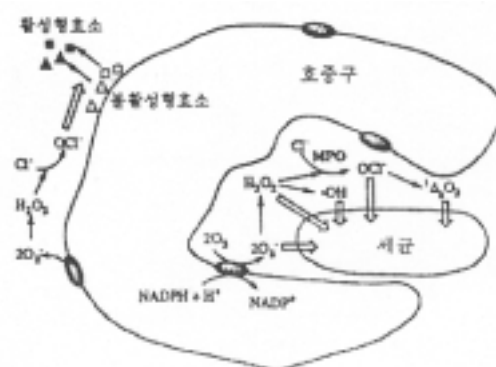
또한, 최근 의료시설에서는, 메티실린 내성 황색포도구균(MRSA)에 의한 감염증 발생이 문제가 되어, 섬유상에 MRSA의 증식을 억제하기 위한 항균가공 섬유가 점차 개발되어 의료시설 등의 백색 가운, 커튼, 시트 등에 이용되고 있다. 섬유에 대한 항균성 부여는 주로 이미 알려져 있는 항균제를 섬유에 가공하는 방법이 실현되고 있다. 따라서 일반적으로는,

- ① 섬유표면에 있는 관능기에 항균제를 반응시켜 고정화한다.
- ② 항균제와 반응성 수지를 이용하여 섬유표면에 가열 경화시키는 수지가공.
- ③ 항균제를 방사액에 함유시켜 방사하고 열을 가해 고정화시키는 3가지 방법이 시행되고 있다.

항균제가 작업 중에 안전하고, 각 처리에 의해 분해하거나 효력을 상실하지 않을 것, 세탁·일광 등에 의해 용질·변질되지 않을 것 등 많은 조건을 구비하지 않으면, 섬유에 응용할 수 없기 때문에 섬유에 사용되는 항균제는 제한되어 있다. 가장 중요한 점은, 섬유에 부착하는 균이나 곰팡이의 번식을 억제하더라도, 인체 접촉에서 해(害)가 되면 곤란하다는

점이다. 이들 조건을 확실히 갖춘 몇몇 항균제로 가공된 항균섬유가 시판되고 있다.

생체 내에서는 외부로부터 침입하는 세균에 대해 백혈구의 포식작용으로 이를 예방하고 있다. 백혈구는 포식작용에서 과산화수소, 하이드록실 라디칼, 차아염소산 이온, 수퍼옥사이드 음이온 라디칼 등의 활성산소를 발생함으로서 생체구조 물질을 <그림 3>와 같은 기구로 분해한다. 이들 라디칼류는 산소로부터 생성되기 때문에 반응이 확실하다는 점과 반응성이 높기 때문에 의료분야에 이용되며 앞으로도 더욱 그 중요성이 높아질 것으로 생각된다.



O_2 에의 전자는 NADPH로부터 공급된다.

MPO(미엘로퍼옥시다제)는 H_2O_2 와 Cl^- 로부터 OCl^- 의 생성을 촉진한다.

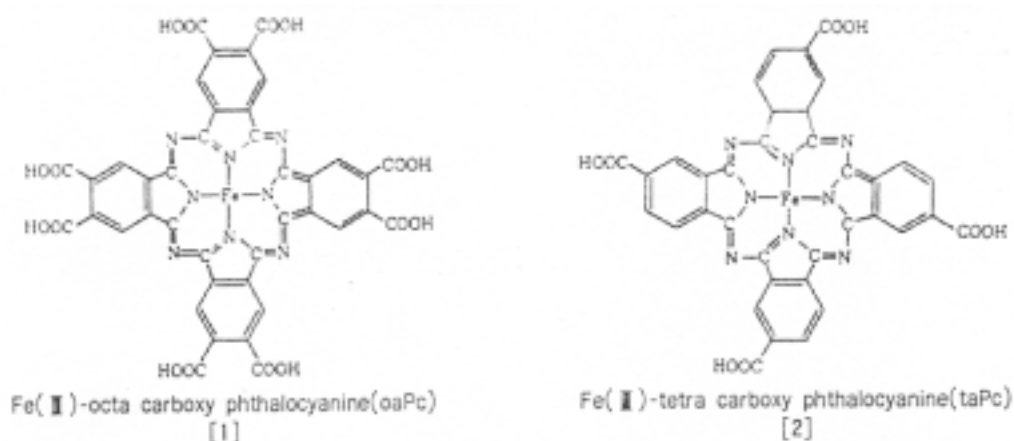
불활성형의 콜라게나제(□) 및 젤라티나제(Δ)는 OCl^- 로 인해 활성형 (■, ▲)이 된다.

<그림 3> 생체구조 물질의 분해기구

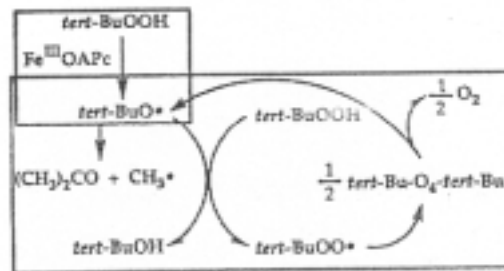
금속 프탈로시아닌(M-pc)은 헤모글로빈과 유사한 구조를 갖고 있기 때문에 생체내 헤모글로빈 기능에 대한 인공 시뮬레이션 시스템의 활성 중심으로 많이 연구되고 있다. 필자는 $Fe(III)$ -pc가 유기 과산화물의 분해반응을 촉매하는 것에 주목하고, 헤모글로빈내 철분자의 대체물로, tert-부틸히드로퍼옥사이드(tert-BuOOH)의 분해반응을 행하고 있다. 그중에

특히 철(III) 옥타카복시프탈로시아닌(Fe(III)-oapc)을 함유한 것은 그램 음성, 양성에 관계없이 모든 세균에 대해 매우 강한 살균작용을 나타냈다.(그림 4 참조)

이러한 계에서 발생하는 라디칼류를 ESR 스핀트랩 실험에서 동정(同定)하였을 때, 반응의 일차 생성물로서 tert-butoxy 라디칼을 생성하는 것이 확인되었다. <그림 5>에 나타낸 바와 같이 tert-butoxy 라디칼이 생기면 그 연쇄반응에 의해 여러가지 라디칼류가 형성된다는 것이 알려져 있으나, 이러한 계의 강한 살균작용은 반응성이 높은 tert-butoxy 라디칼과 연쇄반응에 의해 생성된 여러가지 라디칼류에 의해 일어나는 것으로 생각된다. 또한 이 계는 저농도에서 높은 살균작용을 나타내는 점과, 발생한 라디칼류가 생체에 대해 비교적 안전한 알콜 등의 화합물로 변화한다는 이점이 있어 앞으로 새로운 살균시스템으로서의 응용이 기대된다.



<그림 4>



<그림 5> Fe(III)-oapc에 의한 tert-BuOOH의 분해기구

5. 항알레르기 섬유

알레르기성 피부질환의 제반 증상 원인물질 중에, 히스타민(histamine), 세로토닌(serotonin)의 존재가 확인되어 있으며, 이들 생리활성 아민의 작용으로 피부가 가렵거나 염증이 생긴다는 것은 잘 알려져 있다. 필자는 Fe(III)-oapc, Co(II)-oapc와 같은 금속 프탈로시아닌이 히스타민이나 세로토닌을 배위하고, 산소분자에 의해 이들을 분해하는 것을 발견, 이 금속 프탈로시아닌은, 히스타민이나 마우스 킴파운드 48/80에 의해 생기는 족부종(足浮腫) 반응에 대해, 항히스타민제인 디페닐히드라진과 같은 정도의 억제효과를 나타내었다. 현재, Fe(III)-oapc으로 표면가공한 내의를 제작하고 소아과와 피부과에서 임상실험 중에 있다.