

전분계 고흡수제를 함유한 Lyocell 섬유의 제조 및 물성 (I)

임 경 울, 김 경 숙, 김 병 철, 윤 기 종*

응용화학공학부 한양대학교

*섬유공학전공 공학부 단국대학교

Preparation of Characterization of Lyocell Fiber Containing Hydrolyzed Starch-g-PAN Superabsorbent

Kyung-Yul Lim, Kyung-Sook Kim, Byoung-Chul Kim and Kee-Jong
Yoon*

Division of Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul, Korea

**Textile Engineering, School of Engineering, Dankook University, Seoul, Korea*

1. 서 론

셀룰로오스/아민 옥사이드(NMMO) 수화물 계로부터 제조되는 Lyocell 섬유는 기존의 재생 셀룰로오스 섬유에 비해 우수한 인장특성과 촉감을 가지고 있다. 특히 이것은 용매의 무독성, 재활용 및 부산물 억제와 같은 환경 친화적인 제조공정으로 인하여 새로운 섬유 소재로 부각되고 있다[1]. 그러나 높은 배향도와 피브릴간의 약한 결합력으로 인하여 섬유 표면의 과도한 피브릴이 형성되고 이는 염색가공시 많은 문제를 일으키는 것으로 알려져 있다. 따라서 이를 개선하기 위하여 분해효소, 표면코팅 및 가교 등의 방법을 통해 피브릴을 제어하려는 연구가 보고되고 있다[2]. 최근 Lyocell에 방염성을 부여하려는 연구[3-4]가 일부 보고된 바 있으나 그 밖의 Lyocell에 다양한 기능성을 부여하려는 연구는 아직 부족한 형편이다.

한편, 셀룰로오스와 유사한 분자구조를 갖는 전분에 아크릴로니트릴(AN)을 그래프트시킨 공중합체(SPAN)의 가수분해물(HSPAN)을 고흡수제로 활용하는 연구가 보고된 바 있다[5-6]. 따라서 이들 전분계 고흡수제를 Lyocell의 제조시 첨가할 경우 환경 친화적인 특성을 유지하면서 더욱 우수한 흡수성을 나타낼 것으로 사료된다. 또한 전분계 고흡수제가 첨가된 Lyocell의 경우 의복용 뿐 만이 아니라, 고흡수성이 요구되는 의료용, 토목용 등과 같은 다양한 분야로의 활용이 기대된다. 본 연구에서는 먼저 HSPAN(Hydrolyzed Starch-g-PAN copolymer)을 합성하고 이를 Lyocell의 제조시 첨가한 후 이들 섬유의 흡수 특성 및 구조 등을 분석하여 고흡수성 Lyocell 섬유의 제조 가능성을 타진하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 시료 및 시약

고흡수제 제조에 사용된 옥수수 전분(삼양제넥스)은 60 °C의 진공오븐에서 충분히 건조시킨 후 사용하였고 아크릴로니트릴(AN, Duksan Co.)과 개시제인 ceric ammonium nitrate(CAN, Aldrich Co., >99%)는 정제 없이 그대로 사용하였다. Lyocell 섬유 제조시 사용된 중합도 600의 α -셀룰로오즈(Sigma Co.)는 80 °C에서 24 시간 이상 건조하여 사용하였으며, 방사 용매는 49.6wt% NMMO 수용액을 감압증류하여 수분 함량 13.3wt%인 monohydrate를 분말형태로 사용하였다. 이 때 셀룰로오즈의 분자량 저하를 억제하기 위하여 n-propyl gallate를 산화방지제로 사용하였다.

2.2. HSPAN 고흡수제의 제조

5%의 전분 slurry 50 g을 85~90 °C에서 1 시간 호화 시킨 후 25 °C로 냉각하여 단량체 AN 65 g을 첨가하고 질산에 녹인 CAN 용액을 개시제로 사용하여 2 시간 동안 반응시켰다. 이 때 개시제의 농도는 AGU 100 몰에 대해 Ce^{4+} 이온 1 몰을 사용하였다. 반응 후 일정량의 NaOH를 가하여 95~100 °C에서 2 시간 동안 가수분해하고 과량의 메탄올을 첨가하여 mixer로 분쇄하고 여과하였다. 이후 다시 메탄올로 2 회 수세 및 여과하여 60 °C의 진공오븐에서 건조하였다.

2.3. Lyocell 섬유의 제조

먼저 13wt% 셀룰로오즈, 87wt% NMMO monohydrate와 셀룰로오즈에 대해 1 wt% n-propyl gallate를 분쇄기에 넣은 후 10 분간 혼합하여 granule을 제조하였다. 이 때 전분계 고흡수제는 150 μ m 이하의 미세분말을 셀룰로오즈에 대해 각각 2wt%와 5wt%로 첨가하였다. 제조된 granule을 120 °C에서 40 분간 질소 하에서 교반시켜 방사용액을 제조하였고, 방사는 직경 1 mm의 방사구에서 방사온도 120 °C, air-gap 20 cm, 권취속도 20 m/min의 조건으로 수행하였다.

2.4. 분석

고흡수제의 합성을 확인하기 위하여 FT-IR(Nicolet Magna-IR 760)을 이용하여 KBr pellet법으로 측정하였다. 제조된 섬유들의 흡수도 및 흡수속도와 같은 흡수특성을 알아보기 위하여 전자저울 위에 수조를 설치하고 시료가 담긴 유리 필터와 유체이동관을 통해 연결하였다. 이 때 수조 안의 증류수면과 시료의 위치를 동일하게 조정하여 시료 자체의 자발적인 능력에 의한 흡수가 일어나도록 조절하였으며, 시료가 유리필터에 완전히 밀착할 수 있도록 일정한 하중을 부여하였다. 그리고 증류수를 흡수한 섬유들의 표면은 편광현미경을 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. HSPAN 고흡수제의 합성

Figure 1은 전분 및 HSPAN 고흡수제의 IR 스펙트럼들을 나타낸 것으로 HSPAN의 경우 1675와 1556 cm^{-1} 에서 카르복시아미드, 1556과 1400 cm^{-1} 에서 카르복실레이

트에 기인한 피크들이 각각 나타났다. 이 결과로부터 전분쇄에 그래프트된 PAN쇄의 니트릴기가 가수분해에 의해 카르복시아미드기와 카르복실레이트기로 전환되었음을 확인할 수 있었다. 또한 본 연구에서 사용한 HSPAN은 약 350~400 배의 흡수도를 갖는 것으로 나타났으며, 열분해 분석 결과 Lyocell의 제조 온도인 120 °C에서 3 시간 동안 약 8%의 분해를 나타내 비교적 안정적임을 확인할 수 있었다.

3.2. Lyocell 섬유의 물성

Figure 2는 Lyocell과 HSPAN을 각각 2wt% 및 5wt% 첨가하여 제조한 시료들의 시간에 따른 흡수도의 변화를 나타낸 것이다. 그래프에서 약 3 분 이내의 흡수 거동의 기울기는 초기 흡수 속도와, 흡수가 평형에 도달한 후의 흡수도는 최대 흡수도와 관계 있다. 먼저 초기 흡수 속도를 살펴보면, HSPAN을 첨가하여 제조한 시료들이 순수 Lyocell에 비해 매우 빠른 속도를 나타내고 있는 것을 알 수 있다. 또한 최대흡수도 역시 순수 Lyocell의 경우 약 200 배, HSPAN을 각각 2wt% 및 5wt% 첨가하여 제조한 시료들의 경우 각각 약 440 배 및 820 배 정도로 나타났다. 이러한 흡수성의 향상은 Lyocell 섬유에 첨가된 HSPAN에 기인된 것으로 사료되며, 이로부터 고흡수성 Lyocell 섬유의 제조 가능성을 확인할 수 있었다. Figure 3의 (A)는 흡수 전 시료의 표면상과 편광상을 나타낸 것으로 HSPAN 고흡수제가 첨가된 시료의 경우 어느 정도의 배향성을 나타내나 순수 Lyocell과 비교할 경우 배향성이 감소함을 확인할 수 있다. 또한 첨가된 0.1 mm 크기의 HSPAN 분말이 나타나지 않은 것으로 보아 섬유내부에 비교적 고르게 분포되었음을 확인할 수 있었다. (B)는 흡수 후 시료의 표면상과 편광상을 나타낸 것으로 HSPAN 고흡수제가 첨가된 시료의 경우 Lyocell에 비해 시료의 굵기가 더욱 팽윤되었음을 확인할 수 있었다. 특히 흡수에 의해 시료의 배향성이 크게 감소됨을 확인할 수 있었다. 위의 결과로부터 HSPAN 고흡수제가 첨가된 시료가 순수 Lyocell에 비해 우수한 흡수성을 나타낸 것은 고흡수제 자체의 흡수력에 기인한 것뿐만이 아니라, 첨가된 고흡수제 분말이 Lyocell 섬유의 배향도를 감소시켜 흡수가 더욱 원활히 일어나는 것으로 사료된다.

5. 참고문헌

1. C. R. Woodings, *Int. J. Biol. Macromol.*, **17**(6), 305(1995).
2. Y. H. Bang, K. H. Lee, K. R. Cho, Y. S. W and H. D. Kim, and H. Y. Cho, *J. Korean Fiber Soc.*, **37**(12), 673(2000).
3. M. E. Hall, A. R. Horrocks, and H. Seddon, *Polym. Degrad. Stab.*, **64**, 505(1999).
4. H. Seddon, M. Hall, and A. R. Horrocks, *Polym. Degrad. Stab.*, **54**, 401(1996).
5. G. F. Fanta, R. C. Burr, W. M. Doane, *Starch*, **39**, 322(1987)
6. L. A. Guglimelli, M. O. Weaver, C. R. Russell, and C. E. Rist, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 2007(1969).

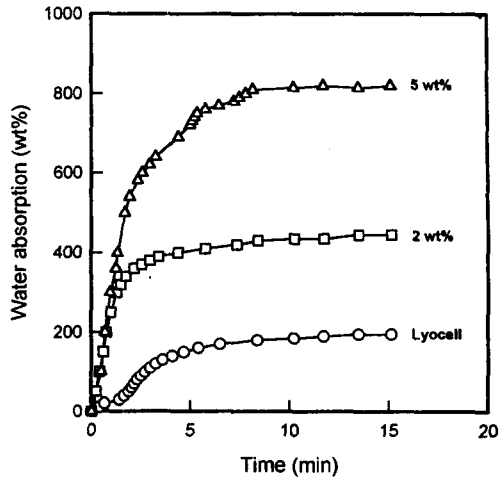
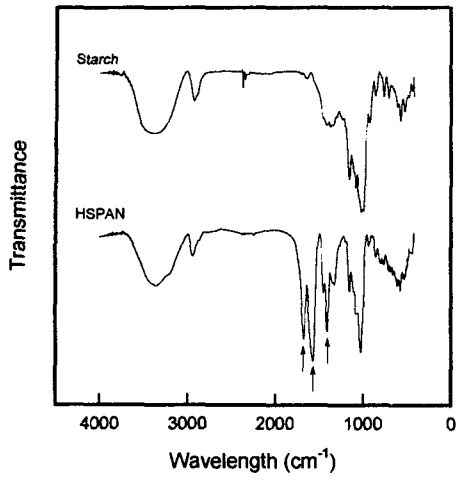


Figure 1. FT-IR spectra of starch and HSPAN. Figure 2. Changes in the water absorption behavior of Lyocell and samples containing HSPAN.

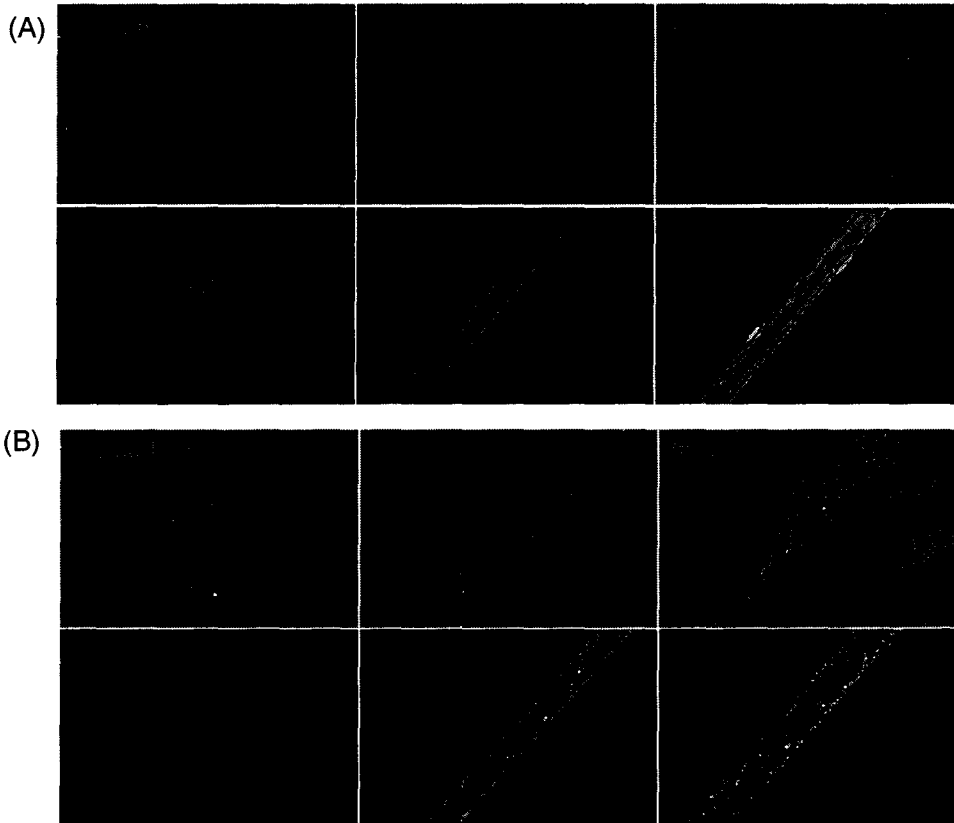


Figure 3. Optical and polarizing micrographs of Lyocell and samples containing HSPAN ; (A) before absorption, (B) after absorption.