

디알데하이드 셀룰로오스(DAC)와 아민의 반응에 의한 리오셀섬유의 개질

한삼숙 · 이문철

부산대학교 섬유공학과

1. 서 론

목재용 펄프를 사용하여 용제 방사방법에 의해 제조된 리오셀 섬유는 건습강력이 크고 수축율이 적으며 유연성과 광택이 뛰어난 생분해성 섬유로서 각광을 받고 있다. 또한 비스코스, 모달 등의 셀룰로오스계 섬유에 비하여 결정영역의 배향이 크고 결정간의 응집이 적어 습윤상태에서 마찰에 의하여 피브릴화 하는 특성을 가지고 있다. 이러한 특성을 효소가공공정에 이용하여 피치스킨 직물을 제조하거나 다양한 가교제를 사용하여 피브릴화를 제어하는 공정이 개발되어 있다. 리오셀 섬유의 가교공정은 방사 또는 염색가공 공정 중 비포르말린계 수지를 처리하거나 트리아진, 카르복시산, 말레산 등의 가교제를 처리하고 다관능성 염료를 사용하기도 한다. 한편 셀룰로오스는 직물이나 파우더, 종이 상태에서 periodate로 산화시킨 후 이온교환 물질이나 크로마토그래피의 팩킹 물질, 아민류의 indicator paper로 사용되고 있으며 그래프트 공중합에 응용하기도 한다. 따라서 본 연구에서는 셀룰로오스 섬유를 sodium periodate로 부분적으로 산화시켜 dialdehyde cellulose(DAC)를 도입한 후 트리아민을 사용하여 가교결합 시키고 피브릴화를 제어할 수 있는 공정을 검토하였다.

2. 실 험

2.1 시료 및 시약

정련된 시판 리오셀 직물(twill)을 사용하였으며 산화제(sodium metaperiodate), 2종의 트리아민 (Melamine (2,4,6-triamino-1,3,5-triazine), 4-hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidine sulfate salt), 환원제(sodium borohydride)는 1급 시약을 사용하였다.

2.2 디알데하이드 셀룰로오스의 제조

2g의 직물을 각각의 농도의 sodium metaperiodate 수용액 200mL 중에 침지한 후 일정온도에서 일정시간 처리하여 디알데하이드 셀룰로오스 (DAC)를 제조하였다. 알데하이드 함량을 측정하기 위하여 잔액의 UV 흡광도를 측정한 후 미리 작성한 검량선을 이용하여 농도를 계산하고 알데하이드 함량을 계산하였다. 처리 후 과량의 에틸렌글리콜을 첨가하여 미반응 periodate를 제거한 후 증류수로 세척하고 상온 건조하였다.

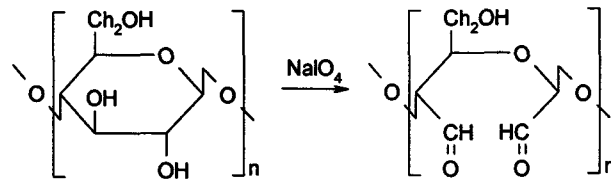


Fig. 1. Scheme of periodate oxidation of cellulose.

Table 1. Aldehyde content of DAC fabrics

Sample	Treatment condition			Aldehyde content (mmol/g)
	DAC conc. (%)	Temp. (°C)	Retention time (hr)	
DAC-1	0.5	30	4.5	0.371
DAC-2	1.0	35	4.5	0.881
DAC-3	1.0	35	7.0	1.198

2.3 가교반응

0.5g의 DAC 직물을 각각의 농도의 트리아민 수용액 50mL에 침지하여 일정온도에서 3시간 처리한 후 미온의 증류수로 세척하였다. 일정농도의 sodium borohydride 수용액 30mL에 침지하여 상온에서 일정시간 처리한 후 증류수로 세척하고 상온 건조하였다.

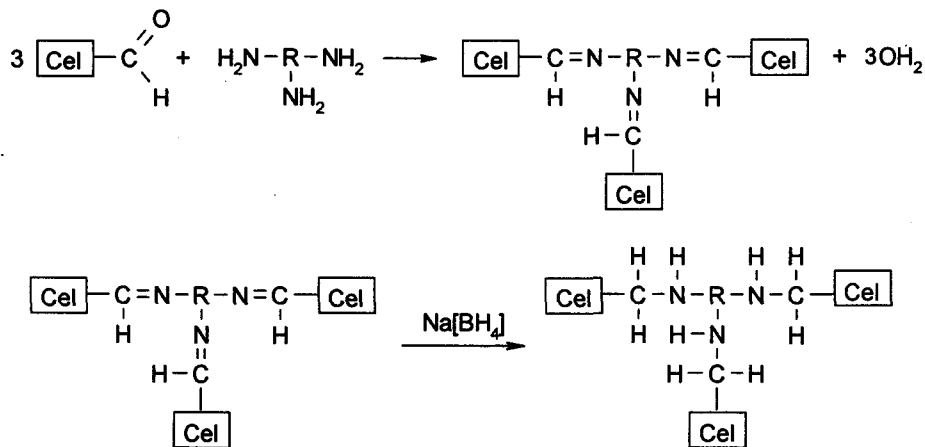


Fig. 2. Reaction mechanism of dialdehyde cellulose and triamine.

Table 2. Cross-linking reaction condition

Sample	DAC	Cross-linking		Reduction	
		Triamine	Conc. (%)	Temp. (°C)	Conc. (%)
Mel-1	DAC-1	Melamine	0.5	40	1.0
Mel-2			1.0	40	2.0
Mel-3			2.0	80	4.0
Mel-4	DAC-2	Melamine	1.0	40	2.0
Mel-5			2.0	80	4.0
Mel-6	DAC-3		1.0	40	2.0
Sam-1	DAC-2	4-Hydroxy-2,5,6-triamino-pyrimidine sulfate	0.2	30	0.4
Sam-2			0.5	50	1.0
Sam-3	DAC-3		0.2	30	0.4

2.4 측정방법

2.4.1 피브릴화도

지름 15mm, 높이 60mm의 vial에 1% NaOH 수용액 2mL와 5mm의 섬유 2mg을 넣은 후 분당 300회로 30분 간 진동시켜 피브릴을 발생시켰다. 수세하고 건조한 후 SEM (Hitachi S-4200)으로 morphology를 관찰하였다.

2.4.2 X-ray 회절

처리된 직물의 결정화도를 비교하기 위하여 광각 X-ray diffractometer (Rigaku Denki III-DMAX)를 이용하여 분말상태로 반사법을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

셀룰로오스 pyranose ring의 C2-C3 결합이 깨지고 2개의 알데하이드 그룹을 도입하여 DAC를 제조하였으며 알데하이드 함량이 증가할수록 X-ray 회절곡선의 결정피크의 높이가 감소함을 알 수 있었다(Fig. 1). 또한 알데하이드 그룹과 트리아민의 반응에 의해 셀룰로오스 사슬간 가교결합을 형성함으로써 결정피크가 다시 증가하였다.

또한 가교화 섬유를 피브릴화 시킨 결과 일정한 알데하이드 함량과 아민처리 조건 이상에서는 피브릴이 발생하지 않는 것을 확인할 수 있었다.

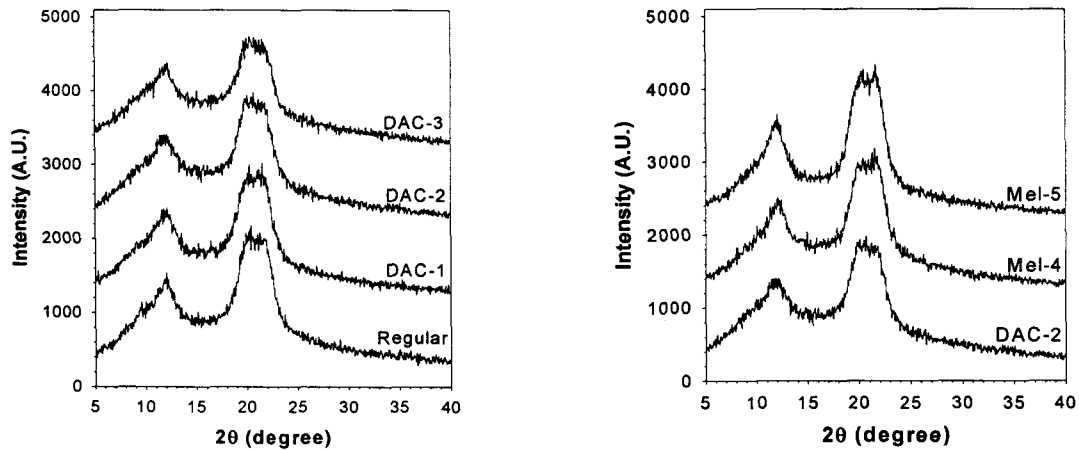
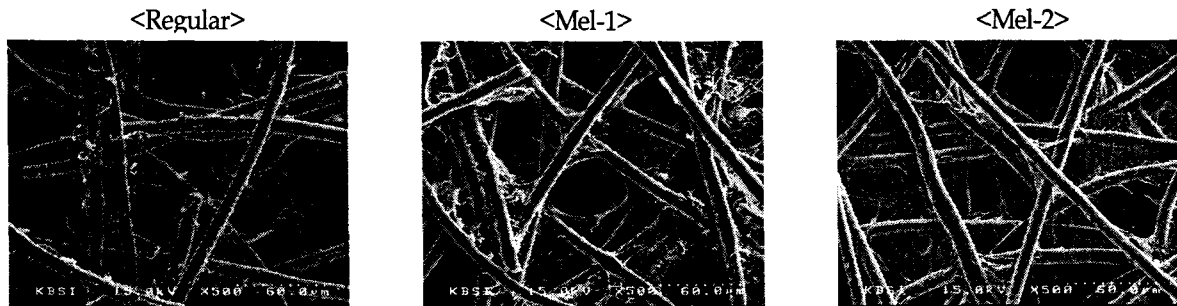


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of DAC and cross-linked fabrics.



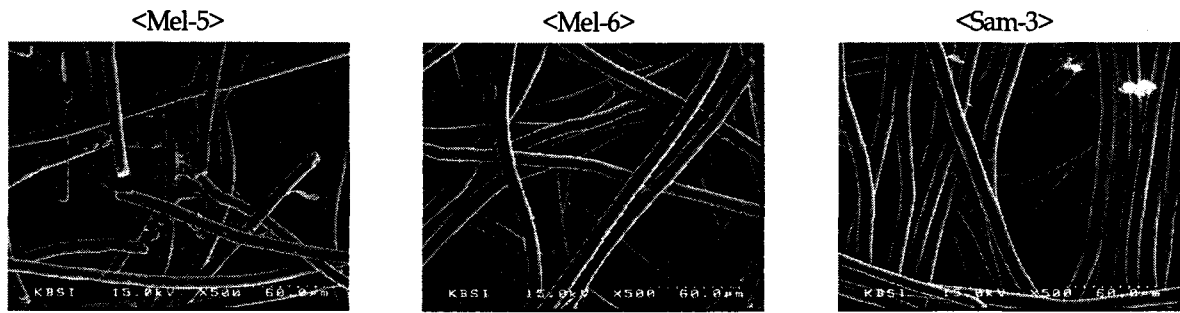


Fig. 4. SEM photographs of fibrillated fibers.

참고문헌

1. M. Wu, S. Kuga, *J. Appl. Polym. Sci.*, 100, 1668-1672(2006).
2. U. J. Kim, M. Wada, S. Kuga, *Carbohydrate Polym.* 56, 7-10(2004).
3. S. Vicini, E. Princi, G. Luciano, *Thermochimica Acta*, 418, 123-130(2004).
4. K. Fang, L. Hao, X. Hu, H. Hao, *Textile Res. J.*, 73(11), 1013-1016(2003).
5. D. M. Lewis, X. Zhao, K. N. Tapley, *AATCC Review*, 2(9), 38-41(2002).
6. V. G. Amelin, I. S. Kolodkin, *J. Anayl. Chem.*, 56(2), 182-187(2001).
7. D. Hinks, S. M. Burnkinshaw, D. M. Lewis, *AATCC Review*, 1(5), 43-46(2001).
8. M. Karypidis, M. A. Wilding, C. M. Carr, *AATCC Review*, 1(8), 40-44(2001).
9. U. J. Kim, S. Kuga, *Cellulose*, 7, 287-297(2000).
10. P. Ghosh, D. Dev, *Eur. Polym. J.*, 32(2), 165-171(1996).
11. M. Nicolai, A. Nechwatal, K. P. Mieck, *Textile Res. J.*, 66(9), 575-580(1996).
12. K. P. Mieck, M. Nicolai, A. Nechwatal, *Chemical Fibers International*, 45, 44-46(1995).