

Starch를 원료로 알데하이드 탄닝제의 제조 공정 연구

박재형†, 백인규, 윤종국, 조도광, 정운길*

한국신발피혁연구소 피혁약품연구팀, (주)소고상사*

(접수일자 : 2005. 1. 5 / 채택일자 : 2005. 1. 29)

Process for the Production of Aldehyde Tanning Agent from Starch

Jae Hyung Park†, Jong Kuk Yun, In Kyu Paik, Do Kwang Cho, Woon Gil Jung*

Korea Institute of Footwear & Leather Technology, Leather Chemical Research Team

786-50 DangKam-Dong, Pusanjin-Ku, Pusan 614-100, Korea

SOGO Enterprise co., LTD. RM206, Missy 2000, 725, Suseo-Dong, Kangnam-Ku, Seoul, Korea*

요 약

본 연구에서는 피혁 제조 공정별 발생 폐수중 탄닝 공정에 사용되고 있는 크롬을 대체하기 위해서 전분 가수분해물인 starch을 원료로 알데하이드 함량이 다른 여러 가지 dextrin dialdehyde (DAS)를 제조하였다. 수용액상에서 산화제를 변량 하면서 (glucose에 대한 산화제의 첨가율은 1:0.3에서 1:1), 반응 조건을 달리하여 다양한 실험을 진행하였고, DAS 자체의 물성을 파악하고 가죽과의 반응 특성을 확인하였다. 제조한 DAS는 가죽의 아미노기와 결합하여 일반적인 알데하이드 탄닝제 (포름알데하이드, 그루타알데하이드)와 유사한 탄닝 특성을 보였다.

주제어 : 덱스트린, 알데하이드 탄닝, 덱스트린 다이알데하이드, 산화

Abstract : In this paper we prepared dextrin dialdehyde (DAS) of a different oxidation ratio (aldehyde content) and examined their properties and discussed their tanning mechanism. DAS was produced by reacting dextrin in aqueous medium with periodate ion used in a molar ratio between periodate and glucose of 0.3 to 1.0 at a temperature of 20 to 45 °C. Since DAS reacts with amino group, DAS may have tanning property of aldehyde tanning agent (formaldehyde, glutaraldehyde).

Keyword : Dextrin, Aldehyde tanning, Dextrin dialdehyde, Oxidation

1. 서 론

제혁 공정중 탄닝은 원료피의 콜라겐 단백질을 안정한 물질로 바꾸어 부패되지도 않고 내열성, 신축성 등 물리·화학적 변화에 적용할 수 있는 성질을 부여하여 용도에 알맞게 변화시키는데 그 목적이 있다.

탄닝 방법에는 폴리 페놀의 탄닌 성분을 이용하는 aromatic tanning (vegetable tanning), 두번째로 알루미늄, 지르코늄, 크롬 등 금속 성분을 이용하는 mineral tanning, 마지막으로 알데하이드, 기름, 수지계 성분의 aliphatic tanning으로 구분 되어진다.^{1,2}

이들은 유제 물질에 따라 그 특성이 다르며 최종 피혁 제품에도 지대한 영향을 미치며 품목별 선정시 우선적으로 고려해야 할 대상은 바로 탄닝 방법이라고 할 수 있다.

Table 1과 같이 사용되는 유제 (tanning agent)의 종류가 다양하게 많으며 가죽의 용도나 요구되는 성질 및 물성에 따라 사용하는 유제 방법을 선택하게 된다.

탄닌제와 가죽과의 반응을 살펴보면, 크롬 착염과 혁과의 반응은 가죽의 단백질 성분중에 존재하는 폴리 펩타이드 결합중에서 유리된 카복실기 (-COOH)에 가교 결합 한다고 보여지며 이는 배위 결합이기 때문에 안정성이 높다. 식물성 탄닌제 (vegetable tannage syntan)은 페놀성 -OH기가 단백질내의 펩타이드인 -CO-NH-에 작용하여 폴리 펩타이드와 유제가 가교 결합을 이루고 있다고 보여지며 이것을 크롬 탄닝과 식물성 탄닝과 비교하여 가죽과

의 반응 메카니즘을 Fig. 1에 수록하였다.

전세계적으로 생산되고 있는 피혁의 약 90% 이상은 크롬으로 탄닝 처리된 혁이 대부분을 차지하고 있으나 크롬을 이용한 탄닝 방법은 크롬 폐액이나 크롬 함유 고형 폐기물 등에 의해 환경오염을 유발하는 주요인이 된다. 따라서 이러한 크롬을 배제한 알데하이드 탄닌제 (formaldehyde 및 glutaraldehyde)를 이용하여 분할이나 세빙이 가능할 정도로 예비 탄닝을 행하고 탄닝이나 리탄닝 공정을 행하는 비크롬 탄닝법 (non-chrome tanning)의 연구가 이태리, 일본, 독일 등 피혁 선진국에서 최근 연구 검토되고 있다.^{3,4} 하지만 이러한 알데하이드 화합물 또한 환경 규제치가 각 1.2 mg/m³ 과 0.8 mg/m³을 초과할 수 없도록 규정 되어 있어 향후 제혁 공정이나 완성 원단 소재에 적용이 제한적으로 될 것으로 사료된다.^{5,6}

이에 본 연구에서는 앞서 알데하이드에 의한 환경 오염이 없는 원피에 대한 가교 특성 및 내황변성을 갖는 환경친화적인 기능성 알데하이드 화합물을 개발하고자 다음과 같은 기초 연구를 진행하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 분자량이 조절된 starch (TK, MAX, soluble starch)을 원료로 산화율이 극대화된 DAS를 제조하기 위하여 산화제 (sodium periodate, periodic acid)를 변량하면서, 즉 dextrin내의 glucose에 대한 산화제의 첨가율은 분자량 대비 1 : 0.3에서 1 : 1까지 변화시켰으며, 반응 시간은 12-48 시간까지

Table 1. 탄닌제의 종류 및 특성

탄닝 방법	탄닝 물질	가죽 색조	처리 효과
Vegetable tannage	Poly phenol	Pale brown	Dense
Chrome tannage	Chromium Sulfates	Blue	Soft
Aluminium tannage	Aluminium Sulfates	White	Soft
Oil tannage	Cod liver oil	Dull yellow	Soft & stretchy
Aldehyde tannage	Glutaraldehyde	White	Soft

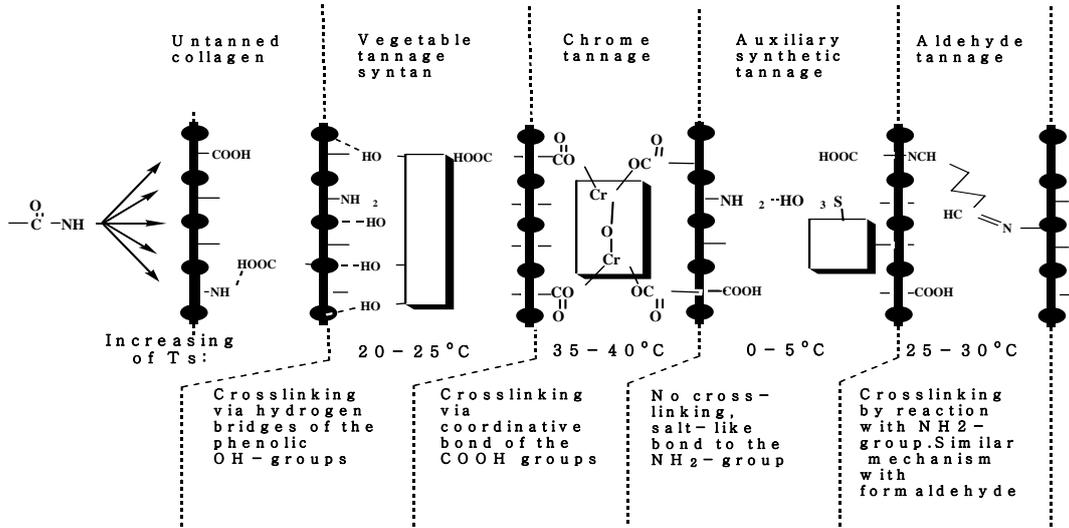


Fig. 1. 탄닌제의 종류에 따른 가죽과의 반응 메커니즘.

다양하게 조절하면서 실험을 진행하였다

2-1. Sodium periodate를 이용한 DAS 제조

다양한 산화율을 갖는 dextrin dialdehyde를 제조하기 위해서 3구 3L-플라스크에 162 part의 원료 (starch, TK, MAX)와 1600 part의 물을 넣고 충분한 시간 동안 서스펜션 시킨다. 원료내의 glucose에 대한 몰비로 0.3-1.0에 해당하는 sodium periodate를 수 회에 걸쳐 천천히 적가 한다. 이때, 산화제의 반응 효율을 향상시키기 위해서 반투명 알루미늄 호일을 이용해서 빛을 완전히 차단하고, 초기 발열 반응의 제어를 위해서 항온 수조를 이용하여 반응기 내부 온도를 15°C 이하로 냉각시킨다.

적가 완료 후 반응 온도는 20-45 °C 로 유지하고, 12-24 시간 이상 교반 한다. 충분한 반응 후 일정량의 ethylene glycol을 첨가하여 산화 반응을 중

료한다. 반응이 완전히 종결되면 과량의 메탄올을 첨가하여 생성물 (DAS)를 석출시킨다. 희석 알코올 (물 : 알코올 = 1 : 3)을 이용하여 미반응 산화제를 제거하기 위해서 2 회 이상 충분히 세척하고 재결정하여 연노랑색을 띤 순수한 dextrin dialdehyde 분말을 얻었다.

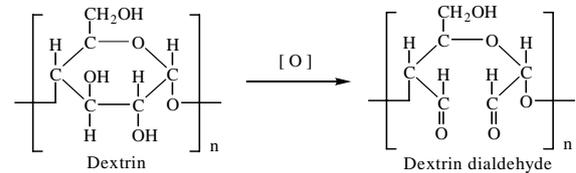


Fig. 2. Dextrin의 일반적인 산화 반응.

2-2. Periodic acid를 이용한 DAS 제조

3구 3L-플라스크에 162 part의 원료 (Table 2)를 1200 part의 물을 첨가하여 상온에서 먼저 충분히 서

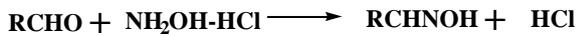
Table 2. 실험에 사용한 원료 물질 (starch)의 종류 및 특성

원료 물질	TK	MAX	Starch
수분 함량	5 % 이하	7 % 이하	10% 이하
회분 함량	0.1% 이하	0.1% 이하	0.4% 이하
평균분자량 (Mw.)	700	2,000	25,000
pH	4.0-5.5	4.0-5.5	5-7

스펜션 시킨 후 원료내의 glucose에 대한 몰 비로 0.3-1.0에 해당하는 periodic acid를 400 part의 물에 녹여서 수 회에 걸쳐 천천히 적가 한다. 적가 이후 반응 온도는 20-45 °C 를 유지시키며 1-2 day 이상 교반한다. 충분한 반응이 진행되면 미반응 산화제의 제거를 위해 일정량의 ethylene glycol을 첨가 한다. 반응이 완전히 종결되면 과량의 메탄올을 첨가하여 생성물 (DAS)를 완전히 석출시킨다. 불순물 (iodine)을 제거하기 위해서 희석 알코올 (몰 : 알코올 = 1 : 3)을 이용하여 2 회에 걸쳐 세척하고 재결정하여 연노랑색을 띤 순수한 dextrin dialdehyde 분말을 얻었다.

2-3. DAS의 특성

앞서 설명한 방법과 같이 제조한 DAS의 알데하이드 함량을 측정하여 변환율 (conversion yield)을 확인하였고, 적외선 분광법 (FT-IR)에 의한 방법으로 그 구조 및 특성을 확인하였다.



일정량의 반응물에 과량의 hydroxylamine hydrochloride를 첨가하여 앞서 제조한 알데하이드 화합물을 옥심 유도체로 변환하고 NaOH 수용액으로 역적정하는 방법을 이용하여 DAS의 알데하이드 함량을 측정하였다.

$$\text{mole \% -CHO} = \frac{\text{mL of NaOH titrant} \times N \text{ of NaOH} / 1000}{\text{mole of starch ASU}} \times 100$$

반응물의 평균 분자량 분포는 HPLC를 이용하여 측정하였으며, 측정 조건은 Table 3과 같다.

Table 3. HPLC 분석 조건

파라미터	조 건
Detector	Waters 2410 Refractive index detector
Column	Ultraspherol TM Linear & Ultraspherol TM 120
Eluent	0.1M NaNO ₃ 수용액
Flow rate	0.6 ml/min
Injection volume	100 μl
Standards	Shodex standard P-82

3. 결과 및 고찰

3-1. DAS의 구조 분석

적외선 분광 스펙트럼에서 glucose에 기인한 1200 cm⁻¹부터 700 cm⁻¹까지의 광투과율은 산화율이 증가할수록 점차적으로 감소하는 경향을 보였으며, 또한 알데하이드기에 기인한 약 1720 cm⁻¹에서 새로운 분광흡수 밴드가 증가함을 확인하였다. 이는 glucose의 6각 환형 구조가 깨어지고 2 당량의 알데하이드 그룹이 부가되면서 나타나는 요인으로 판단 된다. 원료 물질 (starch)의 산화 반응으로 얻은 dextrin dialdehyde의 FT-IR 스펙트럼을 Fig. 3에 수록하였다.

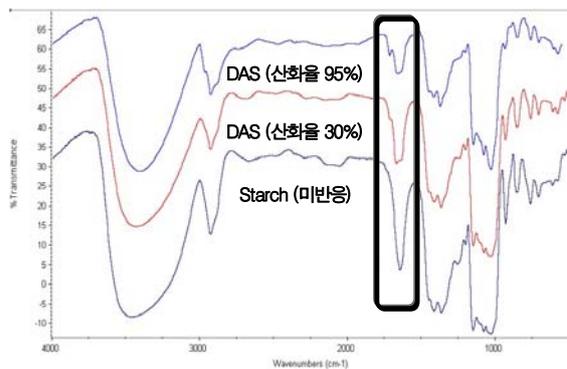


Fig. 3. 산화율에 따른 DAS의 IR 스펙트럼.

3-2. 산화율에 따른 DAS의 분자량 분포

산화제인 periodate에 의한 산화 반응으로 원료 물질인 전분의 전구체인 glucose는 Fig. 4와 같이 dialdehyde의 구조로 산화됨에 따라 이들의 유도체인 dextrin 및 starch의 환형 구조가 깨어지면서 분자량이 감소하는 결과를 보였다.

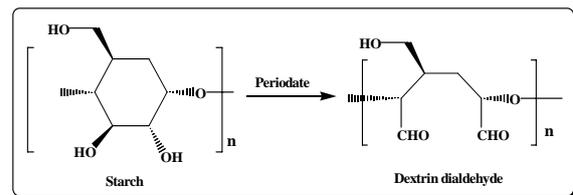


Fig. 4. Periodate에 의한 starch의 산화 반응.

분자량이 25000인 starch를 원료로 산화제 (sodium periodate) 첨가량을 변량하여 산화율이 30%, 50%, 95%인 DAS-A, B, C를 제조하고, DAS 화합물들을 HPLC를 이용하여 평균 분자량을 측정하여 그 결과를 Table 4에 수록하였다.

Table 4. 산화율에 따른 DAS의 평균분자량 분포도 비교

Sample No.	산화율 (%)	평균 분자량
DAS-A	26-30	16,000
DAS-B	46-50	9,500
DAS-C	95	2,000

3-3. 반응 조건에 따른 DAS 영향

동일한 반응 조건에서 1,2-diol의 알데하이드로의 시간에 따른 산화 반응 속도 (산화율)는 periodic acid에 비해 sodium periodate가 더욱 우수함을 확인하였다. Sodium periodate를 이용한 산화 반응은 1 day 이내에 반응이 거의 종결 되었으나 periodic acid는 2 day 이상의 반응 시간에 걸쳐 약 30-40% 정도의 산화에 그쳤다.

또한 산화제 공히 반응 온도는 20 °C 내외에서 가장 우수한 산화율과 수율을 보였으며, 반응 원료와 산화제 (sodium periodate)의 반응 몰 비가 정량적으로 1 : 1 일 경우 가장 높은 알데하이드 함량을 보였다.

Table 5. Periodic acid에 의한 DAS의 제조 결과

Sample No.	반응 몰비	반응 조건 (°C / hr)	Conversion yield (%)	Isolation yield (%)
D-1	1 : 0.5	30 / 24	10	8
D-2	1 : 0.5	20 / 24	18	15
D-3	1 : 0.5	20 / 48	21	18
D-4	1 : 1	45 / 24	20	16
D-5	1 : 1	20 / 24	25	22
D-6	1 : 1	20 / 48	34	30

Table 6. Sodium periodate에 의한 DAS의 제조 결과

Sample No.	반응 몰비	반응 조건 (°C / hr)	Conversion yield (%)	Isolation yield (%)
DAS-1	1 : 0.3	30 / 24	24	20
DAS-2	1 : 0.3	45 / 24	20	16
DAS-3	1 : 0.5	30 / 24	41	36
DAS-4	1 : 0.5	20 / 24	47	64
DAS-5	1 : 1	30 / 24	92	90
DAS-6	1 : 1	20 / 24	98	94

3-4. DAS의 가죽에 대한 탄닝 특성

본 연구에서는 원피에 대한 dextrin dialdehyde의 침투 특성 및 탄닝 효과를 확인하였다. 제조한 starch dialdehyde의 가죽에 대한 탄닝 효과를 확인하기 위해서 탄닝 배액의 pH 조건을 3에서 8까지, 그리고 다양한 알데하이드 함량을 보이는 DAS를 동일량 적용하여 탄닝된 가죽의 열수축 온도 (Ts)를 측정하였다. 그 결과를 Fig. 5에 수록하였다.

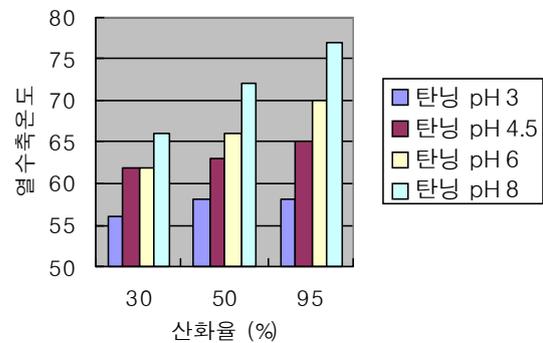


Fig. 5. DAS의 산화율과 탄닝 배액의 pH에 따른 열수축 온도 변화.

이러한 알데하이드 화합물의 일반적인 특성인 분자내 active hydrogen atom을 보유하고 있어 가죽을 구성하고 있는 콜라겐내 아미노산 (ex. lysine)과 알돌 축합 반응에 의한 이민 (imine) 형성을 통해 가죽 조직과 결합을 하여 가죽의 탄닝 특성을 보인다고 판단된다. 가죽과 DAS와의 반응 메커니즘을 아래 Fig. 6에 수록하였다.

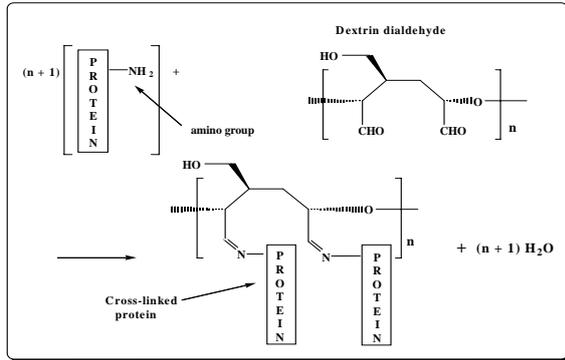


Fig. 6. Protein과 DAS의 반응 메커니즘.

DAS의 알데하이드 함량이 증가함에 따라 탄닝된 가죽의 열수축 온도가 증가함을 확인하였으며, 또한 탄닝 배액이 알칼리 조건일 경우 (pH 8 이상) 최대의 반응 활성을 보여 가죽의 열수축 온도를 향상시키는 결과를 보였다.

5. 결 론

Starch를 원료로 산화제 (periodic acid, sodium periodate)의 종류 및 반응 조건 (반응 온도, 시간)을 달리하여 dextrin dialdehyde를 제조한 결과 sodium periodate를 원료 몰 대비 1:1 을 적용했을 때 가장 높은 산화율과 수율을 갖는 생성물을 얻을 수 있었다.

이렇게 제조한 DAS의 산화율이 증가함에 따라 최대 피크의 체류 시간 (Retention time)이 증가하는 경

향을 보였다. 이것은 산화율이 증가함에 따라 DAS의 분자량이 감소하는 경향을 보였으며, 이는 periodate에 의한 starch의 과잉 산화 (overoxidation)로, 산화율이 증가함에 따라 DAS의 평균 분자량이 감소하는 결과라고 판단된다.

가죽 (steer hide)에 대한 DAS의 침투 특성은 우수한 편이었으며, 높은 산화율을 갖는 DAS를 제혁 공정에 적용할 경우 탄닝된 원피의 변성 온도는 77 °C까지 향상되는 결과를 보였다.

◆ 본 사업은 산업자원부에서 시행하는 국가 사업의 일환으로 수행되고 있으며 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

- [1] 한광동 외 2인 : 피혁공업화학, pp. 385 (1999)
- [2] 안태완 : 고분자 화학 (1996)
- [3] Jacksol et al : Journal of the Chemical Society, Vol. 59, pp. 2049-2050 (1937)
- [4] Harada, A. : Sogo tatorui kagaku, Kodansya, pp. 172 (1974)
- [5] Gennaro J. Maffia, Maria Slomiana: JALCA, Vol. 97, pp. 74-82 (2002)
- [6] Gerhard Wolf and S. Huffer : JALCA, Vol. 97, pp. 456-464 (1999)