

絹의 精練助劑로서 縮合磷酸鹽의 效果에 關한 研究

李龍雨 · 宋基彥 · 鄭仁模

農村振興廳 蠶業試驗場

Effects of Condensed Sodium Phosphates as a Degumming Aid Reagent for Raw Silk Fabric

Yong Woo Lee, Ki Eon Song and In Mo Cheong
Sericultural Experiment Station, O.R.D., Suwon 170, Korea

SUMMARY

The effects of sodium pyrophosphate, sodium tripolyphosphate and ethylene diamine tetraacetic acid as a degumming aid reagent were investigated under the conditions of underground water and demineralized water for the scouring water sources. The changes of water qualities by adding the condensed sodium phosphates and the physical properties of scoured silk fabric were examined, respectively.

1. The water hardness of underground water was decreased by adding the condensed sodium phosphates and it was further reduced according to the increasing temperature. The water hardness reducing power of sodium pyrophosphate was a little stronger than that of sodium tripolyphosphate.
2. The sodium silicate as an alkaline reagent for scouring decreased the water hardness, but the sodium carbonate increased it in the underground water.
3. The pH value of 0.4% soap and 0.25% sodium silicate mixed solution after boiling was 9.80, but it was leveled up to 9.90 by adding 0.05% sodium pyrophosphate and up to 9.95 by 0.02% ethylene diamine tetraacetic acid, respectively.
4. The masking action of Fe^{3+} ions dissolved in the scouring water was more remarkable by ethylene diamine tetraacetic acid than by the condensed sodium phosphates. Of the condensations, sodium tripolyphosphate was more effective than sodium pyrophosphate in the action.
5. Generally, the demineralized water scouring increased the boil-off ratio with reducing the flexural rigidity of fabric which was negatively related with the favorability of hand-touch more than the underground one did.
6. Under the underground water scouring, the addition of ethylene diamine tetraacetic acid increased the boil-off ratio and compressive elasticity of fabric with reducing the flexural rigidity more than that of the condensed sodium phosphates did.
7. The additions of sodium tripolyphosphate and ethylene diamine tetraacetic acid reduced the flexural rigidity of fabric with raising the boil-off ratio even in the demineralized water scouring, but there was no significant difference between both of them.

緒 言

絹纖維의 精練加工은 後續染色加工等の 基礎가 되므로 精練의 良否는 絹製品 品質에 큰影響을 미친다. 特別히 絹의 精練工程에서는 絹纖維에 本來 含有되어있는 sericin과 製織工程에서 附加된 糊劑 및 油劑 等の 除去를 目的으로 많은 量의 비누가 使用됨으로 그 用水의 硬度가 높은 경우와 金屬이온이 存在하는 경우에는 金屬 비누의 生成에 의한 여러가지 障害를 發生하는 경우가 많다.

따라서 오래 前부터 一部 工場에서는 이온交換樹脂 等に 의한 硬水軟化와 除金屬鹽等을 實施하고 있다. 그러나 이온交換用水를 使用하는 경우에도 絹纖維에 本來 含有된 硬度成分(CaO)이나, 精練過程中 機器에서 溶出되는 微量의 金屬이온等에 의해 精練에 障害를 일으킬 수 있다(山田, 1970). 이러한 結果와 關連하여 오래 前에도 絹의 精練에서 苛鹼소오다에 의한 過練의 危險性을 줄이고 비누液의 缺點을 補充하기 위하여는 縮合磷酸鹽의 使用이 有利한 것으로 報告된 바 있지만(平田, 1957). 最近 다시 精練助劑로서 縮合磷酸鹽의 重要性이 擡頭되었으며(有賀, 1977; 有賀·於保, 1979; 伊藤, 1981) 一部 工場에서 使用되고 있으나 이에 대한 精練用水條件別 處理方法과 效果 等に 대하여 아직 不分明한 點이 많다. 따라서 本 試驗에서는 金屬이온 封鎖 및 溶液 pH緩衝作用을 갖는 縮合磷酸鹽 sodium pyrophosphate 및 sodium tripolyphosphate와 金屬이온 封鎖劑 ethylene diamine tetraacetic acid-2Na의 精練助劑로서의 效果를 檢討하고자 地下水를 그대로 使用하는 경우와 이온交換樹脂(Na型)處理 軟水로 使用하는 경우에 있어서 各 各 이들 精練助劑의 添加가 精練用水의 水質과 精練絹의 品質에 어떻게 影響을 미치는가를 究明하기 위하여 試驗한 結果 絹織物의 品質向上을 위한 基礎資料를 얻었기에 報告하는 바이다.

材料 및 方法

1. 供試材料

絹布는 羽二重(20目付)과 Crepe de chine(16目付)을 使用하였고 練合磷酸鹽은 Sodium tripolyphosphate(S.T.P.)와 sodium pyrophosphate(S.P.P.)을 金屬이온 封鎖劑는 ethylene diamine tetraacetic acid-2Na(E.D.T.A-2Na)를 各 各 試藥一級으로 使用하였다.

2. 試驗方法

가. 精練溶液의 水質變化

縮合磷酸鹽 添加時 精練溶液의 處理溫度別(30, 60, 80 및 95°C) 硬度變化를 滴定法(金, 1973)에 의하여 測定하였다. 即, 試料水 50ml에 NH₄Cl緩衝液 1ml를 加하고 eriocrom black T. 指示藥 3~4滴을 加한 後 0.01M E.D.T.A.-2Na 標準溶液으로 試料水의 赤紫色이 靑色으로 變할때까지 滴定하고 다음과 같이, 總硬度(°dH)=滴定液量(ml)×20×0.056, 總硬도를 算出하였다. Fe³⁺이온封鎖效果는 比色法(金, 1973)에 따라 黃酸第二鐵암모늄으로 만든 50ml의 1ppm Fe³⁺ 標準溶液에 S.P.P., S.T.P. 및 E.D.T.A.를 各 處理濃度別로 添加하고 2ml의 6N HCl과 3% H₂O₂ 溶液을 加한 後 數分 동안 煮沸하고 冷却한 後에 50% KSCN 溶液을 適量 加하여 發色시킨 後 Spectronic-20을 利用하여 520nm에서 吸光度(optical density)를 測定하여 Fe³⁺이온 殘留量을 定하였고 對照(未添加)와 比較하여 이온封鎖效果를 算出하였다. 精練液의 pH는 TOA-pH meter를 利用하여 測定하였다.

나. 精練 絹織物의 物性試驗

精練液의 基本 組成에서 精練劑는 비누(日産 Mar-seilles soap) 0.4%, 苛鹼소오다(試藥 1級) 0.25%, Sodium Hydrosulfite 0.05%(試藥一級)로하고 精練用水는 地下水(蠶試井水, 總硬度 4.9°dH)와 Na型이온 交換樹脂(Amberlite-120)層 通過軟水를 使用하였다. 위 精練液에 處理別로 S.P.P.(0.05%), S.T.P.(0.05%) 및 E.D.T.A.-2Na(0.02%)를 各 各 添加하였고 精練液의 浴比는 1:40, 精練溫度는 98°C 內外, 精練時間은 本 精練 3時間, 마무리 精練 1時間으로 하였다. 精練絹布의 物性 試驗에서 絹布의 練減率은 精練前後의 무게差를 秤量하여 算出하였고 屈曲剛度는 Cantilever法(金等, 1977)에 따라 測定 다음 式에의거 算出하였다.

$$\text{屈曲剛度} = W \times C^3$$

W: 試料片의 무게(mg·cm)

C: 試料片의 一端이 45°傾斜面에 接할때까지의 移動距離(cm)

剛軟度는 Heart-loop法(金等 1977)에 따라 測定 다음 式에의거 算出하였으며

$$\text{剛軟度} = \log(\cos Q / \tan Q)^{-3}$$

Q: 12.6 (1-lo)

l: 試料片 loop의 實際길이(cm)

lo: 0.1337×試料片길이(cm)

壓縮彈性率은 다음 式(青木, 1969)에 따라 測定算出하였다.

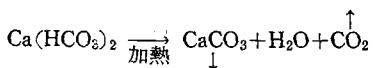
$$\text{壓縮彈性率} = \frac{lo' - lp}{lo - lp} \times 100$$

- to: 25g/cm² 加重時 두께(mm)
- tp: 500g/cm² 加重時 두께(mm)
- to': 500g/cm² 除重後 25g/cm² 再加重時 두께(mm)

結果 및 考察

1. 精練 溶液의 水質 變化

縮合磷酸鹽의 添加가 精練用水의 硬度變化에 미치는 影響은 그림 1에서와 같이, 地下水에 S.P.P.(0.02%) 및 S.T.P.(0.02%)를 添加하면 對照에 比하여 硬度를 현저히 低下시켰으며 處理溫度가 增加할 수록 對照와 處理區 모두 硬度가 다시 低下되었는데 이것은 用水中의 一時硬度成分인 Ca(HCO₃)₂이 加熱에 따라 CaCO₃로 沈澱되기 때문이다.



精練時 비누와 함께 많이 사용되는 알카리劑인 鈉산소오다 (0.2%)와 炭酸소오다의 添加가 用水의 硬度에 미치는 影響은 그림 2에서와 같이 鈉산소오다의 添加

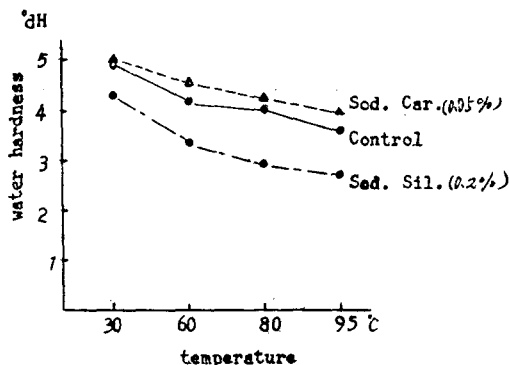


Fig. 1. Effect of sodium tripolyphosphate (S.T.P.) and sodium pyrophosphate (S.P.P.) on the water hardness of underground water.

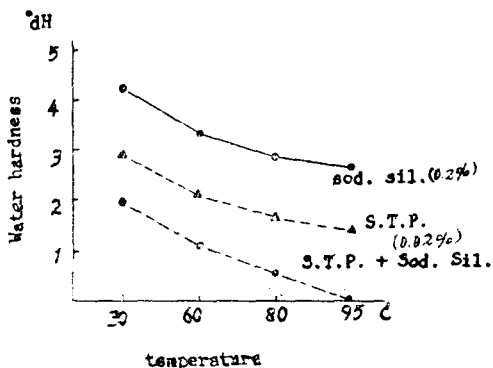


Fig. 3. Effect of S.T.P. in sodium silicate solution on the water hardness.

는 對照에 比하여 硬度를 減少시키는 效果가 있었으나 炭酸소오다의 添加는 用水의 硬度를 增加시켰다. 이러한 傾向은 現在 鈉산소오다가 炭酸소오다에 比하여 많이 使用되는 原因 中의 하나로 說明될 수 있다. 그림 3에서와 같이 縮合磷酸鹽 S.T.P.와 鈉산소오다를 併用 處理하였을 경우에도 用水의 硬度除去效果는 各各 單一處理效果의 畧과 같이 나타났다. 縮合磷酸鹽 S.T.P.의 處理濃度別 精練用水의 硬度除去 效果는 그림 4에서와 같이 S.T.P. 處理濃度增加에 따라 比例的으로 硬度가 減少되었으며 處理溫度가 增加되면 硬度除去效果는 더욱 顯著하였다. 即 處理溫度 80°C의 경우 300ppm 添加時 用水의 硬度가 완전히 除去되었으나 95°C의 경우에는 160ppm 添加로 硬度가 완전히 除去되었다.

縮合磷酸鹽 및 E.D.T.A.-2Na 添加가 精練溶液의 pH 價에 미치는 影響은 그림 5에서와 같이 E.D.T.A.-2Na 單一 處理區는 對照區(無添加)에 比하여 溶液의 pH가 低下되었으며 處理溫度가 높아짐에 따라 對照區와 함께 pH價는 점차 增加되었으나 S.P.P.(0.05%) 및 S.T.P.(0.05%) 單一 處理區에 있어서는 處理溫度(30~

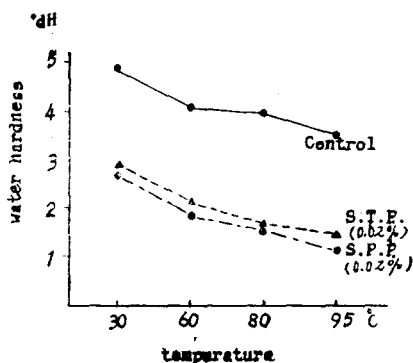


Fig. 2. Effect of sodium carbonate and sodium silicate on the water hardness of underground water.

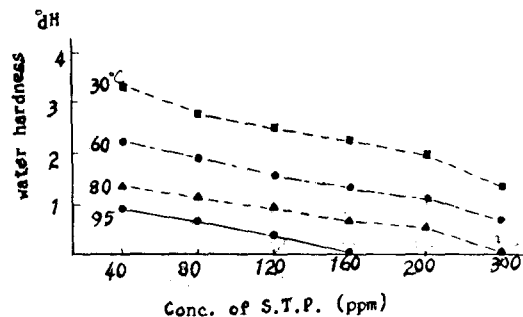


Fig. 4. Influence of treating temperatures and concentrations of S.T.P. on the water hardness.

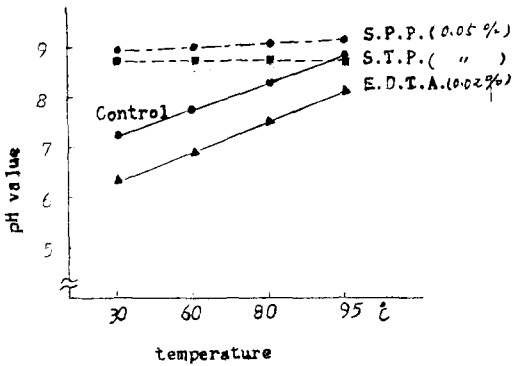


Fig. 5. Effect of S.P.P., S.T.P. and E.D.T.A. on the pH values of dimineralized water.

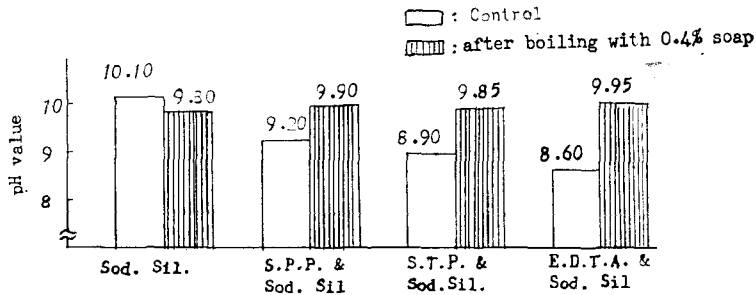


Fig. 6. pH values of soap and sodium silicate mixed solution by adding S.P.P., S.T.P. and E.D.T.A.

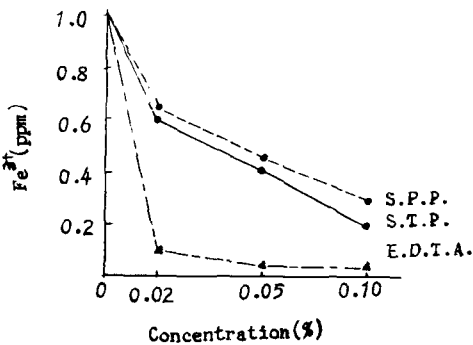


Fig. 7. Effect of S.P.P., S.T.P. and E.D.T.A. on the masking action of Fe³⁺ ions dissolved in the scouring water.

T.A-2Na가 두 종의 縮合磷酸鹽에 比較하여 顯著히 Fe³⁺이온 封鎖效果가 높았으며 縮合磷酸鹽 中에서는 S.T.P.가 S.P.P.에 比較하여 若干 優秀한 傾向을 보였다.

2. 精練 絹織物의 物性 試驗

精練用水로서 地下水(蠶試 井水)와 Na型이온交換處理軟水를 各各 使用하여 調製한 慣行 비누 소오다 精練液에 縮合磷酸鹽 S.T.P. 및 S.P.P.와 金屬이온封鎖

95°C)에 따라 pH가 거의 變化를 보이지 않으므로서 處理溫度에 대한 pH 緩衝效果가 優秀하였다. 비누와 苛性소오다 精練液에 대한 縮合磷酸鹽添加가 pH에 미치는 影響을 보면 그림 6에서와 같이 對照인 苛性소오다(0.2%) 單一 處理溶液은 pH가 10.1이며 0.5%비누를 追加하고 加熱하면 pH가 9.8로 低下된데 反하여 苛性소오다 S.P.P. 및 S.T.P.를 添加한 溶液의 pH價는 9.2와 8.9이었으며 여기에 0.5%비누를 各各 追加하고 加熱하면 pH가 9.90와 9.85로 各各 增加하였다. 縮合磷酸鹽 및 E.D.T.A.-2Na 添加가 用水의 Fe³⁺이온封鎖에 미치는 影響은 그림 7에서와 같이 縮合磷酸鹽 S.P.P.와 S.T.P. 및 E.D.T.A.-2Na 모두 溶液中의 Fe³⁺이온除去 效果가 있었으나 同一 處理濃度에서 보면 E.D.

劑 E.D.T.A.-2Na를 精練助劑로서 各各 添加한 後 두 종의 生絹織物을 精練하였고 精練絹織物에 대하여 物性試驗을 行하였다. 精練絹織物의 練減率을 比較하여 보면 그림 8에서와 같이 地下水를 使用한 경우에 比較하여 Na型 이온交換軟水를 使用하면 羽二重과 크릴데신 모두 練減率이 增加되었으며 處理別로 보면 羽二重 對照(地下水) 25.40%에 比較하여 縮合磷酸鹽 S.T.P.添加區 25.56%, E.D.T.A.-2Na 添加區 25.62%로서 各各 練減率이 增加되는 傾向을 보였으나 縮合磷酸鹽과 E.D.T.A.-2Na 處理間에는 有意差가 없었다. 이와같이 縮合磷酸鹽 및 E.D.T.A.-2Na 添加區에서 練減率이 增加된 것은 精練終了時 精練液의 pH價를 比較하여 볼 때(그림 6) 添加區의 pH가 未添加區(비누 및 苛性소오다 精練液)에 比較하여 높은 것과 이들 添加에 의해 精練水中의 硬度成分(그림 1)과 金屬이온(그림 7)이 封鎖되므로서 精練作用이 沮害받지 않은 것에 起因하는 것으로 思料된다.

精練絹織物의 Cantilever法에 의한 屈曲剛度(mg,cm)를 比較하여 보면 그림 9에서와 같이 地下水를 使用한 경우에 比較하여 Na型 이온交換軟水를 使用하면 絹布의 屈曲剛度が 減少되었으며 處理別로 보면 羽二重 對照

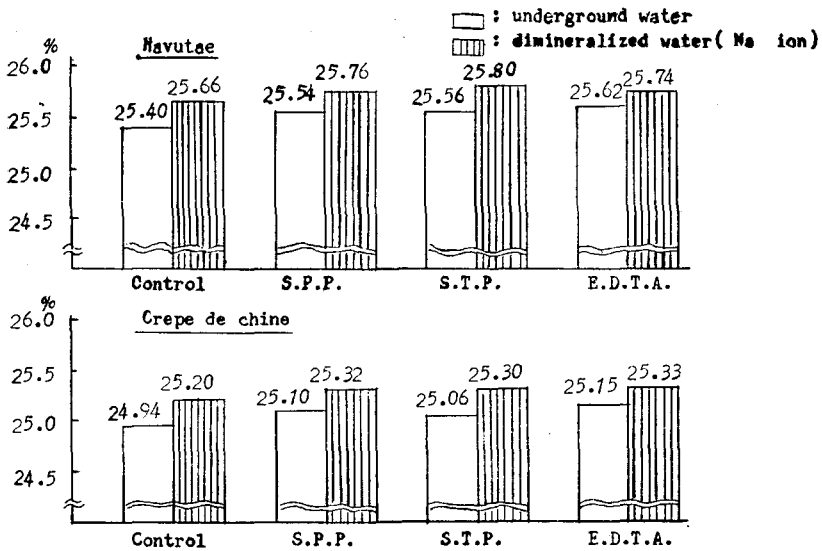


Fig. 8. Effect of the condensed sodium phosphates and E.D.T.A. on the boil-off ratio of fabric.

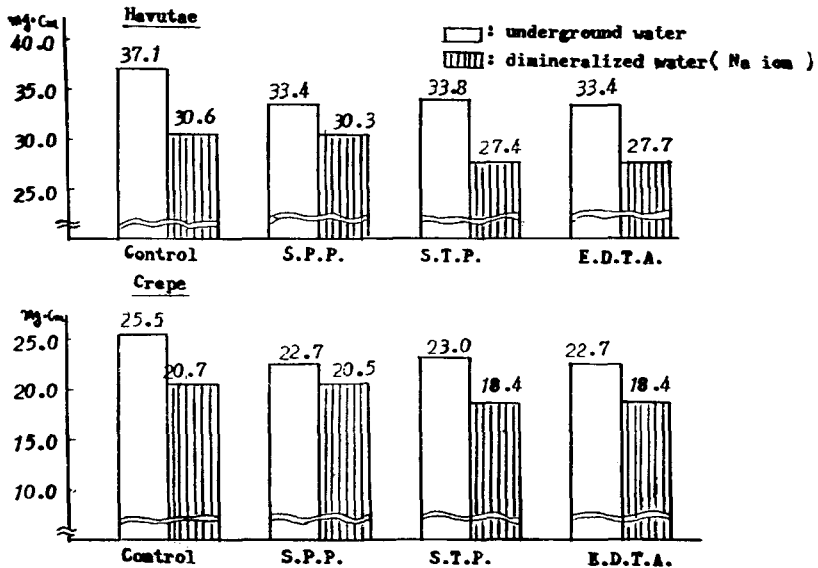


Fig. 9. Effect of the condensed sodium phosphates and E.D.T.A. on the flexural rigidity of fabric by Cantilever method.

(地下水) 37.1에 比하여 S.P.P.添加區 33.4, S.T.P.添加區 33.8 및 E.D.T.A.-2Na添加區 33.4로서 各各 減少되었다. 이와같은 屈曲剛度 差異는 그림 8의 練減量 差異와 關係가 있으며 練減率이 增加하면 屈曲剛도가 減少하는 傾向을 보였다.

精練絹織物の Heart-loop法에 의한 剛軟度を 比較하여 보면 그림 10에서와 같이 地下水를 使用한 경우에 比하여 이온交換軟水를 使用하면 絹布의 剛軟도가 減

少되었으며 處理別로 보면 羽二重 對照(地下水) 1.79에 比하여 S.T.P. 添加區가 1.69 및 E.D.T.A.-2Na添加區가 1.64로서 各各 減少되었다. 羽二重의 경우 剛軟度の 增減은 屈曲剛度の 增減과 同一한 傾向을 보였으나 크렌테신의 경우에는 이와 一致되지 않았다. 精練絹織物の 壓縮彈性率은 그림 11에서와 같이 地下水를 使用한 경우에 比하여 Na型 이온交換軟水를 使用하면 絹布의 壓縮彈性率이 增加되었으며 處理別로 보면

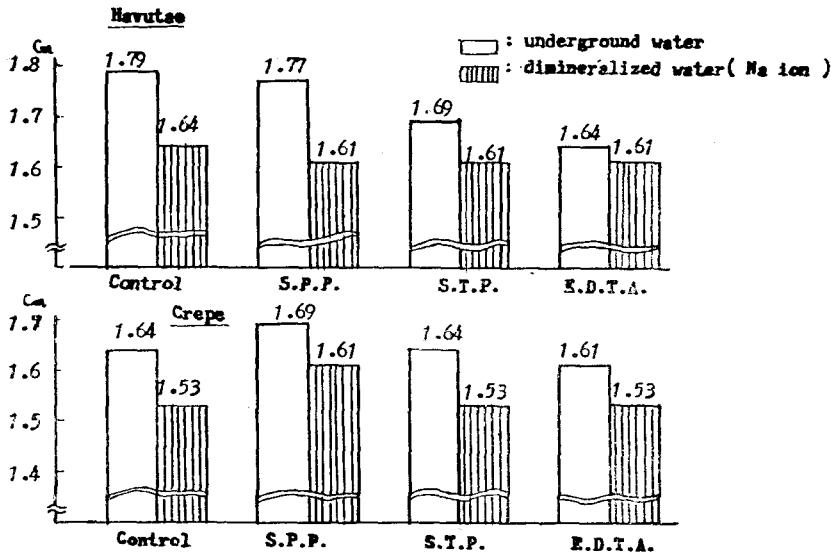


Fig. 10. Effect of the condensed sodium phosphates and E.D.T.A. on the flexural rigidity of fabric by Hearth-loop method.

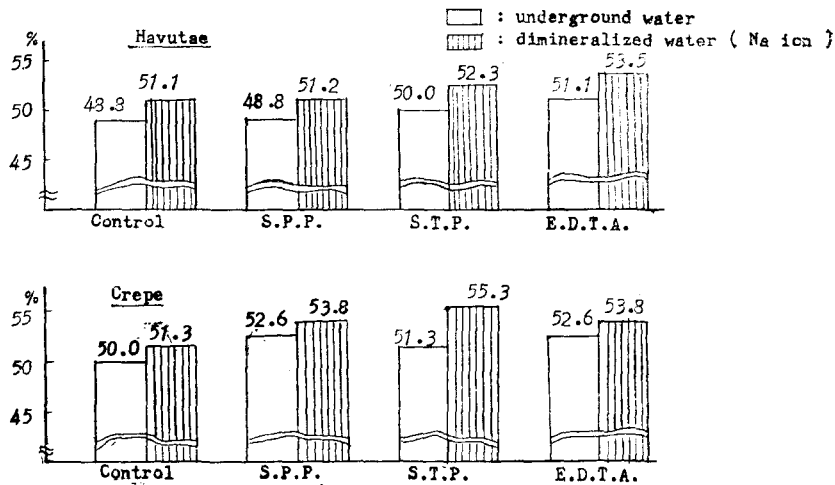


Fig. 11. Effect of the condensed sodium phosphates and E.D.T.A. on the compressive elasticity of fabric.

羽二重 對照(地下水) 48.8%에 比하여 S.T.P. 添加區가 50.0% 및 E.D.T.A-2Na 添加區가 51.1%로서 各 各 向上되는 傾向을 보였다.

以上の 結果를 綜合하여 보면 絹織物의 精練에 있어서 Na型 이온交換軟水精練은 地下水精練에 比하여 絹의 練減率이 많고 壓縮彈性率도 向上되었으며 屈曲剛度(mg·cm)는 30.6으로서 地下水 精練區의 37.1보다 減少되어 絹의 觸感이 良好하였다. 精練用水로 地下水를 그대로 使用하는 경우 精練劑에 縮合磷酸鹽 또는 金屬이온 封鎖劑를 添加하면 無添加區에 比하여 練減率이 많고 剛軟度는 減少되며 壓縮彈性率은 向上되었

는데 그 效果는 金屬이온 封鎖劑 E.D.T.A-2Na添加區가 縮合磷酸鹽 添加區에 比하여 높은 傾向이었다. Na型이온交換 精練用水를 使用하는 경우에 있어서도 對照(無添加)에 比하여 縮合磷酸鹽 處理區는 練減率 向上 및 屈曲剛度 減少의 效果가 認定되었지만 縮合磷酸鹽處理區와 E.D.T.A-2Na 處理區 間에 有意差는 없었다.

摘 要

絹織物의 精練에 있어서 縮合磷酸鹽 sodium pyroph-

osphate (S.P.P.) 및 sodium tripolyphosphate (S.T.P.) 와 金屬 이온封鎖劑 ethylene diamine tetraacetic acid-2Na (E.D.T.A.)의 精練助劑로서의 效果를 檢討 하고자 地下水와 Na型 이온交換軟水를 使用한 精練用 水에 있어서 이들 精練助劑의 添加가 水質과 精練絹의 品質에 어떻게 影響을 미치는가를 究明하기 위한 試驗 結果 다음과 같은 結果를 얻었다.

1. 精練用수에 縮合磷酸鹽을 添加하면 硬度가 減少 되었으며 硬度除去效果는 溫度增加와 함께 顯著히 向 上되었고 同一處理濃度에서는 S.P.P.가 S.T.P.보다 若干 硬度除去 效果가 높았다.

2. 精練用수에 알카리劑로서 炭酸소오다를 使用하면 硬度가 增加되었으나 苛性소오다를 添加하면 硬度가 減少되었다.

3. 精練終了時 精練液의 pH價는 S.P.P. 添加區가 9.90, E.D.T.A.-2Na 添加區는 9.95로서 對照인 未添加區 9.80에 比하여 若干씩 높았다.

4. 縮合磷酸鹽에 比하여 E.D.T.A.-2Na가 用水中의 Fe^{3+} 이온封鎖作用에 效果的이었으며 縮合磷酸鹽 中에서는 S.T.P.가 S.P.P.에 比하여 優秀하였다.

5. 絹布 練減率은 Na型이온交換軟水 精練이 地下水 精練에 比하여 높았고 絹布의 屈曲剛度($mg \cdot cm$)는 30.6 으로서 地下水 精練區의 37.1 보다 減少되었다.

6. 地下水 精練에 있어서 E.D.T.A.-2Na添加區가 縮合磷酸鹽 添加區에 比하여 練減率이 높고 剛軟도가 減少되며 壓縮彈性率이 向上되었다.

7. Na型 이온交換軟水 精練에 있어서 縮合磷酸鹽과 E.D.T.A.-2Na를 添加하면 練減率向上 및 屈曲剛度 減少의 效果가 있었지만 兩處理間의 有意差는 認定되지 않았다.

引用文獻

- 青木昭・峰尾城四郎・神田千鶴子・今井恒夫(1969) 野 蠶(山繭, 柞蠶) 絲의 織物特性について. 絲絹研集 19, 124-129.
- 有賀靖治(1977) 피로린酸 1水素 나트륨의 絹精練 について. 絲絹研集 27, 152-155
- 有賀靖治・於保正弘(1979) 피로린 酸 1水素 3나트륨의 絹精練劑としての 效果について. 蠶絲研究, 110, 159-167.
- 平田行(1957) 縮合リン酸ソーダ의 絹絲に及ぼす影響に ついて. 縮合リン酸ソーダ의 二三의 性狀とセリシン溶解度(第1報). 生檢研報 3(5);547-561.
- 伊藤公一(1981) 和裝正絹 白生地. 關西衣生活研究會, 237-250.
- 金炳豪(1973) 製絲工業用水論. 韓國生絲輸出組合, 287-295.
- 金魯洙・金相溶(1977) 纖維工業試驗, 文運堂, 139-149.
- 山田篤(1970) 製絲工業用水. 日本製絲技術經營指導協會, 50-65.