

〈研究論文(學術)〉

“이 논문은 産學協同財團의 支援에 의하여 研究되었음.”

綿織物の 緊張과 無緊張머어서화 加工에 關한 研究

崔喆鎬 · 李榮旻

全南大學校 師範大學 家政教育科
(1990. 9. 11 접수)

A Study on the Tension and Slack Mercerization of Cotton Fabrics

Choi Chul-Ho and Lee Chan-Min

Department of Home Economics Education, Chonnam National University
(Received September 11, 1990)

Abstract—Cotton fabrics were mercerized in ammonia water, sodium hydroxide and mixture of ammonia/sodium hydroxide, slack and under tension. X-ray and infrared spectra analyses were used to measure crystallinity of treated cottons. Changes due to swelling, which took place in the accessible regions were determined by moisture regain and dye adsorption. In addition to that crease recovery was compared mutually, and breaking strength-elongation compared, too.

Both ammonia water and caustic treatments produced changes in morphology (swollen fibers, decrease in convolutions) and in fine structure of the cellulose (increase accessibility as measured by increased moisture regain, dye adsorption). X-ray diffraction showed partial recrystallization into cellulose III lattice after tension treatment with ammonia water. Both reagents produced increased cotton elongation-at-break with slack mercerization, increased cotton breaking strength with tension mercerization, and increased moisture regain or dye adsorption with slack mercerization.

1. 緒 論

綿纖維는 70% 以上の 結晶 纖維質과 30% 以下の 非結晶 纖維質로 이루어져 있으며 이들 纖維質의 構成比에 의하여 그 特性이 달라지게 된다. 水酸化 나트륨과 암모니아 處理는 綿纖維의 纖維質의 格子들을 前者는 II로, 後者는 III으로 變化시키고 非結晶 纖維質을 增加시킨다. 이와 같은 格子變化와 物性은 精練과 緊張狀態 및 無緊張 狀態의 머어서화과 DMDHEU 處理條件에 의해서 큰 影響을 받게 될 것이므로 여러 가지 任意條件으로 實驗하여 봄으로써 그 理化學的 性質을 考察할 수 있을 것이다.

지난 25년 동안 셀룰로오스 綿에 대한 머어서화 試藥으로서 濃縮 液體 암모니아가 많이 研究되어져 왔으며¹⁻⁴⁾ 光澤과 強度를 增進시키는 方法으로 水酸化나트륨 代用으로 암모니아가 利用되는 研究가 활발히 進行되어 왔다.^{5,6)} 더불어 수산화나트륨이나

이 논문은 産學協同財團의 支援에 의하여 研究되었음.

액체 암모니아에서 處理된 綿의 吸着性, 結晶化도와 反應性的 變化에 대해서도 근래에 이르기까지 報告되고 있다.⁷⁻⁹⁾ 머어서화 綿織物의 機械的 特性에 대한 緊張, 無緊張 머어서화 效果도 多角的으로 檢討되어지고 있다.¹⁰⁾

本 研究에서는 緊張과 무긴장 머어서화 加工 綿을 段階連續的인 方法으로 製造하여 染色性 및 吸濕性과 X-線 회절법에 의한 結晶化도 등을 알아보고 morphology와 強伸度 및 耐久性을 比較, 考察하였다.

2. 實 驗

2.1 試料, 試藥 및 染料

2.1.1 試料

IS社(Kwang-Ju, Korea)에서 製織한 綿 100%의 平織物(65×65/inch)을 拔糊한 後에 精練하고 漂白하여 얻었다.

2.1.2 試藥 및 染料

本 研究에서는 NaOH, NH₄OH, Na₂CO₃, H₂O₂,

Triton X-100, DMDHEU, $MgCl_2$, Remazol Brilliant Blue R(C.I. Reactive Blue19) 등의市販 1級品 試藥 및 染料를 그대로 使用하였다.

2.2 綿織物의 머어서化 및 DMDHEU 加工

2.2.1 水酸化나트륨 處理

水酸化나트륨의 濃度: 14, 24%(wt/wt), Triton X-100: 0.5%, 溫度: 10°C에서 無張力 狀態와 張力 狀態(張力比 1:1.20)로 5, 10分間 處理한 다음에 70°C 溫水로 水洗하고 1% 醋酸으로 10分間 攪勻 후, 다시 蒸溜水로 잘 水洗하여 pH 7.0을 確認한 다음에 건조기에서 40°C로 24時間 以上 乾燥하였다.

2.2.2 암모니아水 處理

암모니아水($min.NH_3$ 濃度: 28%)로 10°C에서 5, 10分間 無張力과 張力狀態로 處理하였다.

2.2.3 암모니아水/水酸化나트륨 混合液 處理

2.2.1의 方法으로 암모니아水/水酸化나트륨 濃度(%)比: 4:14, 14:4의 混合液에서 각각 處理하였다.

2.2.4 DMDHEU 加工

未精練綿織物과 精練綿織物 및 머어서 綿織物 등의 各 試料를 DMDHEU 22%, $MgCl_2$ 4%, Polyolefin 4%, Triton X-100 0.1%의 溶液안에서 處理한 後, 樹脂液 약 75%를 짜내고 85°C로 예비건조시킨 다음에 155°C로 5분간 열처리하였다. 이 試料를 Sodium Perborate 2%, 60°C에서 처리하고 蒸溜水로 헹구어 乾燥하였다.

2.3 緊張과 無緊張 머어서化 綿纖維 橫斷面의 Morphology 觀察

走査型 電子顯微鏡(Model JSM-35C)으로 倍率 각각 $\times 650$ 에서 觀察하였다.

2.4 X-線 回折 및 IR 分光分析

Reigaku社製 X-線 回折裝置로 各 試料의 回折曲線을 얻었으며 決晶化率은 Hermans¹¹⁾ 등이 提案한 方法으로 求하였다. IR 分光分析은 Jasco(A-302)사 製를 使用하여 얻었다.

2.5 織物의 收縮率 및 防皺度 測定

各各의 試料의 收縮率을 式 1을 利用하여 計算하였고 KSK 0550에 依據하여 방추도를 測定하였다.

$$\text{수축율}(\%) = \frac{BC - AC}{BC} \times 100 \quad (1)$$

BC: 먼직물 處理 前의 길이

AC: 먼직물 處理 後의 길이

2.6 引張強度 및 磨耗強度의 評價

KSK 0522 Ravelled Strip 法에 依據하여 Instron Universal Testing Machine (Model 1115)으로 加工織物과 磨耗織物의 強伸度 및 強伸度保有率을 測定하였으며 이때의 引張速度는 20 mm/min으로 하였다. 測定時의 溫濕度는 溫度 $20 \pm 2\%$ 로 하였다.

이때의 磨耗織物은 Stoll型 磨耗시험기를 使用하여 試料의 把持張力: 0.2 kg, 摩擦子壓力: 2.0 kg, 摩擦횟수: 500회, 摩擦子: silicone carbide(磨粒 size: 1000 CW)로 磨耗시켜 얻었다.

2.7 染色 및 吸濕率 測定

染色은 60°C, pH 8.0-8.2, 染料濃度: $5 \times 10^{-5} M$ 에서 各 試料 0.2g씩을 25 cc 試驗管을 浴槽로 使用하여 90分間 行하였으며 染料吸着量은 染色過程 中에 一定時間마다 UV 分光光度計(635 nm)로 測定하여 定量하였다. 吸濕裝置로 各各의 試料(100 mg)를 吸濕시켜 水分率(MR)을 測定하였고 水分에 對한 Accessibility는 式 2¹²⁾로 決定하였다.

$$\text{Accessibility}(\%) = \frac{50 \text{ MR}}{17} \quad (2)$$

MR: 乾燥試料量에 대한 水分率

3. 結果 및 考察

NS0514에서 NS는 無緊張 水酸化나트륨 處理를 意味하여, 05는 處理時間, 14는 處理濃度를 나타냈다. NT는 緊張 水酸化나트륨을, AS는 無緊張 암모니아水 處理를, AT는 緊張 암모니아水($min. 28\%$) 處理를 의미하며 A4/N14는 암모니아와 水酸化나트륨의 混合液의 %濃도比를 나타냈다.

3.1 綿織物의 收縮率 및 防皺度

無緊張 水酸化나트륨 處理綿은 많은 收縮을 보였으나 無緊張 암모니아 處理綿은 別다른 變化를 보

이지 않았다. 緊張狀態에서 암모니아와 수산화나트륨 처리한 綿은 둘 다 수축하지 않았다.

Table 1은 各各의 實驗條件에서 無緊張과 緊張狀態로 머어서化한 綿織物과 이를 DMDHEU 處理한 綿織物의 收縮率과 防皺度を 나타낸 것이다. 緊張과 無緊張 狀態에서 머어서化한 綿織物의 防皺度は 둘 다 머어서化 하지 않은 綿織物보다 높은 防皺度を 가졌으며 無緊張 머어서化 綿織物이 緊張머어서化 綿보다 多少 防皺도가 優秀하게 보였다. 머어서化 綿織物과 未處理 綿織物을 다시 DMDHEU로 樹脂加工하여 防皺度 값을 比較해 본 즉 어느

경우를 막론하고 비교적 고르게 防皺도가 增加하였다.

3.2 强伸度 增加率 및 磨耗强度

머어서化는 纖維길이 方向에 대한 纖維質의 螺旋角度를 작게하고 配向性を 좋게하며, 微細纖維의 收縮에 의한 分子間 水素結合의 數를 增加시켜 綿의 强度를 增加시킨다.⁹⁾

綿織物을 構成하는 經絲의 幾何學的인 形態가 머어서化 綿織物의 强伸도에 많은 影響을 주어 纖維 자체에 의해 實質的으로 變하는 强伸도를 나타내기에는 미흡한 점이 있었으나 Table 2에 나타낸 바와 같이 緊張狀態로 머어서化한 綿織物의 强度增加率在 無緊張狀態로 머어서化한 綿織物의 强度增加率 보다 컸다. 머어서化하고 DMDHEU 處理한 綿織物의 强度增加率は 水酸化나트륨 14% 머어서化 綿보다 優秀했을 뿐 全體的으로 머어서化 綿織物보다 낮았다. 伸度增加率は 無緊張 머어서化 綿織物이 가장 優秀하였으며, DMDHEU 處理에서는 水酸化나트륨 處理織物만 다소 增加하였을 뿐 增加率에 別다른 變化가 없었다. 本 研究에서는 各 머어서化 條件과 DMDHEU 處理 後의 耐磨耗性を 알아보기 위해 各 加工 綿織物을 실리콘카바이트布로 500回 摩擦시켜 그들의 磨耗强度를 測定하고 Table 3의 結果를 얻었다. 各 處理 綿織物과 未處理 綿織物의 强度에 대한 磨耗强度 保有率로서 가장 優秀한 磨耗强度 保有率을 나타낸 試料는 머어서化하고 DMDHEU 處理한 綿織物이었다. 無緊張과 緊張머어서化 綿織物에서는 緊張머어서化 綿織物에서는 緊張머어서化 綿織物의 磨耗强度 保有率在이 컸다.

磨耗伸度 保有率은 無緊張머어서化 綿織物이 優秀하였고 특히 水酸化나트륨 28%가 가장 큰 값을 나타냈다. 머어서化하고 DMDHEU 處理한 綿織物은 단순히 DMDHEU 處理한 綿織物보다 磨耗伸度 保有率에서 큰 增加를 보였다.

3.3 Morphology 變化

緊張과 無緊張狀態에서 머어서化한 綿纖維의 斷面과 側面의 形態變化를 Fig. 1에 圖示하였다. 未處理綿의 斷面은 텅빈 中空과 함께 꾸그러진 圓筒型의 강낭콩 模樣을 하고 있으나 水酸化나트륨 處理綿은 거의 圓筒에 가까운 模樣, 두꺼워진 細胞壁과 크기가

Table 1. Shrinkage, crease recovery of cotton fabrics mercerized under slack and tension.

Type of Shrinkage, fabric ^a	Crease recovery, %	Crease recovery, %	
		Mercerized	DMDHEU treated
Control		46.7	49.8
NS0514 ^b	9.6	48.4	50.0
NT0514	-0.9	48.3	50.0
NS1014	11.5	49.7	50.5
NT1014	-3.2	49.1	50.1
NS0528	13.76	51.4	52.2
NT0528	-2.2	51.1	50.9
NS1028	16.5	52.0	52.7
NT1028	-3.7	49.2	50.5
AS0528	0	48.3	50.5
AT0528	-1.8	49.4	50.7
AS1028	0	48.6	49.9
AT1028	-3.7	51.9	52.5
A4/N14S05 ^c	6.6	51.4	52.5
A4/N14T05	-1.8	51.3	51.7
A4/N14S10	10.1	49.7	51.7
A4/N14T10	-2.3	49.5	51.3
A14/N4S05	0.6	49.0	50.5
A14/N4T05	-0.9	50.1	53.1
A14/N4S10	0.9	50.5	51.1
A14/N4T10	-0.9	51.1	54.2

^a A = NH₃, N = NaOH, S = slack mercerized, T = tension mercerized.

^b NS 05 14,
 └── conc. (%)
 └── time (min.)
 └── treatment

^c A/N14 S 05
 └── time (min.)
 └── treatment
 └── conc. (%)

Table 2. Mechanical properties of mercerized cotton fabrics under slack and tension.

Type of fabrics	Augmentation (%)			
	Breaking strength		Elongation	
	Mercerized	DMDHEU	Mercerized	DMDHEU
NS0514	5.4	3.8	6.5	7.5
NT0514	10.0	15.8	2.5	6.5
NS1014	8.0	15.2	6.0	10.0
NT1014	13.6	16.0	2.5	2.5
NS0528	20.8	16.0	10.5	6.5
NT0528	23.2	20.0	7.0	3.5
NS1028	22.4	16.0	5.0	7.5
NT1028	24.0	16.0	1.0	2.5
AS0528	- 0.4	0.0	5.5	4.0
AT0528	16.8	7.2	4.0	0.5
AS1028	0.0	0.0	6.0	3.5
AT1028	18.4	8.0	4.0	0.5
A4/N14S05	12.0	11.6	9.5	7.5
A4/N14T05	14.4	12.0	7.5	2.5
A4/N14S10	9.2	5.6	10.5	6.5
A4/N14T10	13.6	9.6	2.5	0.5
A14/N4S05	0.4	3.6	5.0	4.0
A14/N4T05	11.2	8.0	2.5	2.0
A14/N4S10	0.4	2.4	4.0	2.5
A14/N4T10	5.6	4.0	1.0	0.5

작아진 공간을 갖고 있다.

암모니아水處理綿도 이와 類似한 模樣을 하고 있으며 水酸化나트륨處理綿보다 그 정도가 작았다. 이와 같은 Morphology 變化는 綿纖維가 머어시液中에서 膨潤하면서 일어나는 現象으로 생각되며, 이는 綿의 表皮層이 内部纖維質層의 膨潤을 抑制시킴으로써 發生하는 것으로 생각된다. 緊張머어시화綿과 無緊張머어시화綿의 斷面 Morphology 變化는 別다른 差異가 없으나 無緊張머어시화의 膨潤時에 纖維와 纖維間의 膨潤壓力이 서로를 누르게 되어 斷面이 扁平하게 되는 경우가 있다.

未處理綿纖維의 側面은 綿纖維가 成長을 멈추고 마르게 되면서 생기는 天然꼬임이 많이 보이는 反面에 無緊張머어시화綿의 斷面은 약간의 꼬임과 등갈고 ぽ동ぽ동한 模樣을 띠었다. 緊張머어시화綿은 無緊張머어시화綿에서 發生하는 길이의 收縮을 防止하는데 應用할 수 있으며 天然꼬임을 거의 없앨 수 있고 光澤과 觸感을 좋게 할 수 있을 것이다.

특별히 水酸化나트륨을 이용한 緊張머어시화는 天然꼬임이 거의 없으며 光澤도 암모니아머어시화보다 더 좋은 結果를 나타냈다.

3.4 結晶格子 變化

Fig. 2는 緊張(c, e), 無緊張(b, d)머어시화綿纖維와 未處理綿의 Infrared 曲線으로서 CH stretching(2900 cm^{-1})과 CH bending($1372, 1429\text{ cm}^{-1}$)에서 差異를 보였고 OH stretching($3400-3450\text{ cm}^{-1}$)과 OH in plane bending(1335 cm^{-1})에서 差異가 나타났다. 본 研究에서는 Nelson^[14]이 提案한 2900 cm^{-1} 과 1372 cm^{-1} 의 吸收比로 IR結晶比를 구하고, 그 結晶比와 水分에 대한 Accessibility의 相關關係를 알아보았다.

Table 4에 그 값을 나타냈으며 두 값은 역비례關係를 가졌다. IR結晶比와 Accessibility는 分子叢의 原子團의 構成에 따라 影響받는 IR吸收率과 吸收率이기 때문에 X線回折에 의하여 결정되는 結晶化

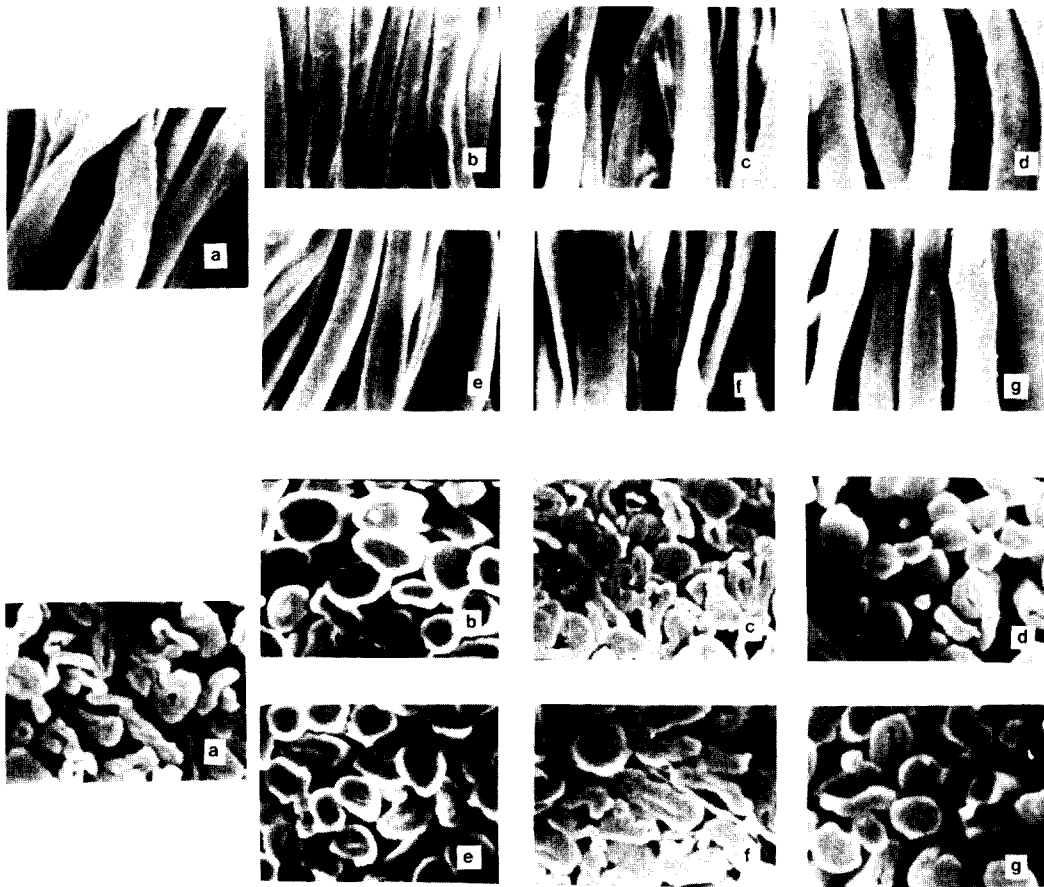


Fig. 1. SEM photographs of cross sections and longitudinal views of mercerized cotton fiber, slack and under tension (650 ×):
 (a) Control, (b) NS0528, (c) AS0528, (d) A14/N1450, (e) NT0528, (f) AT0528, (g) A4/N14T05

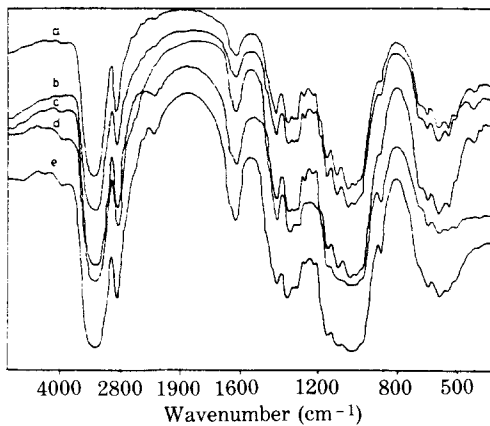


Fig. 2. Infrared spectrum of mercerized cotton fiber under slack and tension.
 (a) Control, (b) AS0528, (c) AT0528, (d) NS0528, (e) NT0528

程度 및 結晶의 크기 狀態를 提示할 수는 없다 하더라도 比較될 수는 있을 것이다. 綿纖維는 머어서化 狀態에 따라서 結晶格子의 變化와 程度가 달라지는 것으로 報告^{15,16)}되고 있으며 수산화나트륨에서 格子 II, 암모니아에서 格子 III로 發表되고 있다.

Fig. 3은 本 研究에서 다른 緊張과 無緊張 머어서化 綿의 X선 回折曲線이다. 水酸化나트륨의 緊張 無緊張處理에서 格子 II(10 $\bar{1}$), 암모니아水에서 格子 III(002), 미처리綿 格子 I(101, 002)로 나타났다. 전체적으로 非結晶領域이 增加되었으며 b, c의 曲線에서 24° 쪽으로 다소 shift된 것은 格子 III型의 不安全格子 會合으로 생각되었으며 d, e 曲線의 22° 쪽 Shift 現象은 格子 II型의 不安全格子 會合으로 생각되었다.

Table 3. Abrasion tests of mercerized cotton fabrics by silicon carbide paper. (500 rubs)

Type of fabrics	Percent retention (%)			
	Breaking strength		Elongation	
	Mercerized	DMDHEU	Mercerized	DMDHEU
Control	40.0	62.0	70.0	69.9
NS0514	62.8	72.0	79.2	71.0
NT0514	79.2	88.9	86.6	79.4
NS1014	74.4	69.3	82.0	75.7
NT1014	76.0	80.0	90.0	76.5
NS0528	73.8	78.8	93.6	75.0
NT0528	88.0	98.0	93.7	92.0
ND1028	75.4	79.4	96.0	74.0
NT1028	89.8	96.0	76.5	72.8
AS0528	67.8	44.9	57.2	69.8
AT0528	46.5	62.7	65.0	63.8
AS1028	72.0	96.0	65.0	65.0
A4/N14S05	72.8	80.0	70.5	71.0
A4/N14T05	74.4	84.0	75.2	76.7
A4/N14S10	71.2	85.6	70.0	75.0
A4/N14T10	72.0	86.4	65.0	72.7
A14/N4S05	60.4	59.9	71.0	69.9
A14/N4T05	70.4	69.6	72.5	71.3
A14/N4S10	68.9	69.2	69.0	69.2
A14/N4T10	72.0	72.8	72.5	67.5

Table 4. Crystallinity & lattice type, IR ratio, moisture regain, and accessibility of slack and tension-mercerized cotton fiber.

Type of fabric	Crystallinity & lattice type, %				Infrared ratio ^a	MR, %	Accessibility, %
	Cell. I,	II,	III,	Amorphous			
Control	70	-	-	30	0.75	16.6	48.8
NS0514	45	18	-	37	0.61	21.2	62.1
NT0514	47	15	-	38	0.62	20.2	59.4
NS0528	25	23	-	52	0.39	21.6	63.5
NT0528	33	23	-	44	0.43	20.2	59.4
AS0528	55	-	-	45	0.57	17.1	50.3
AT0528	53	-	2	45	0.62	17.5	51.4
A4/N14S05	52	12	-	36	0.63	19.9	58.5
A4/N14T05	51	12	-	37	0.64	18.9	55.6
A14/N4S05	63	2	-	35	0.68	17.7	52.1
A14/N4T05	64	2	-	34	0.70	17.2	50.1

^a A(1372)/a(2900 cm⁻¹)

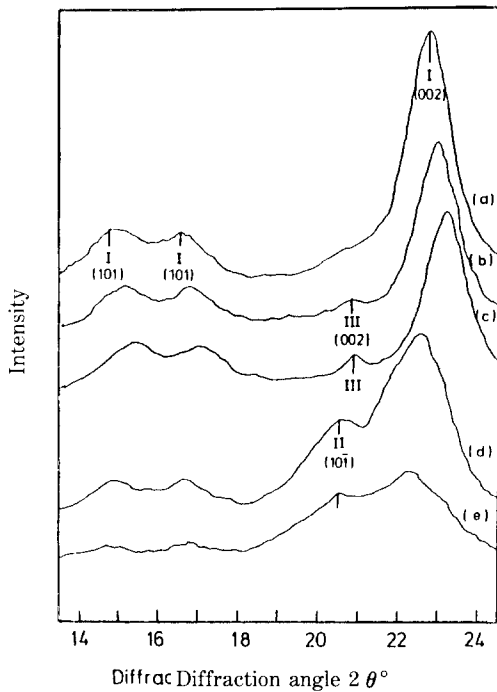


Fig. 3. Normalized radial X-ray diffractograms of slack and tension-mercerized cotton fiber. (a) Control, (b) AS0528, (c) AT0528, (d) NT0528, (e) NS0528

3.5 染色 및 吸濕性

Fig. 4는 緊張과 無緊張 狀態에서 머어서化한 綿織物의 各 時間別(分) 染料吸着量(吸着量/飽和吸着量)을 나타낸 그림이다. 未處理 綿織物에 比하여 無緊張狀의 암모니아와 水酸化나트륨 처리綿의 吸着量은 約 20% 程度의 增加를 보였다. 緊張狀態에서 머어서化한 綿織物은 染料吸着量 增加가 없었으며 水酸化나트륨의 경우는 多少 減少하는 傾向을 보였다. 이는 Table 4에서 提示한 X線 非結定化도와 비례關係를 가졌다. 水分率 역시 無緊張 머어서化綿이 緊張 머어서化綿보다 많았다(Table 4 參照).

4. 結 論

緊張과 無緊張 狀態에서 머어서化 加工한 綿의 理化學的 性質에 對한 結果는 다음과 같다.

1) 水酸化나트륨 및 암모니아水에서 無緊張狀態로 處理한 綿의 伸度는 增加하였다.

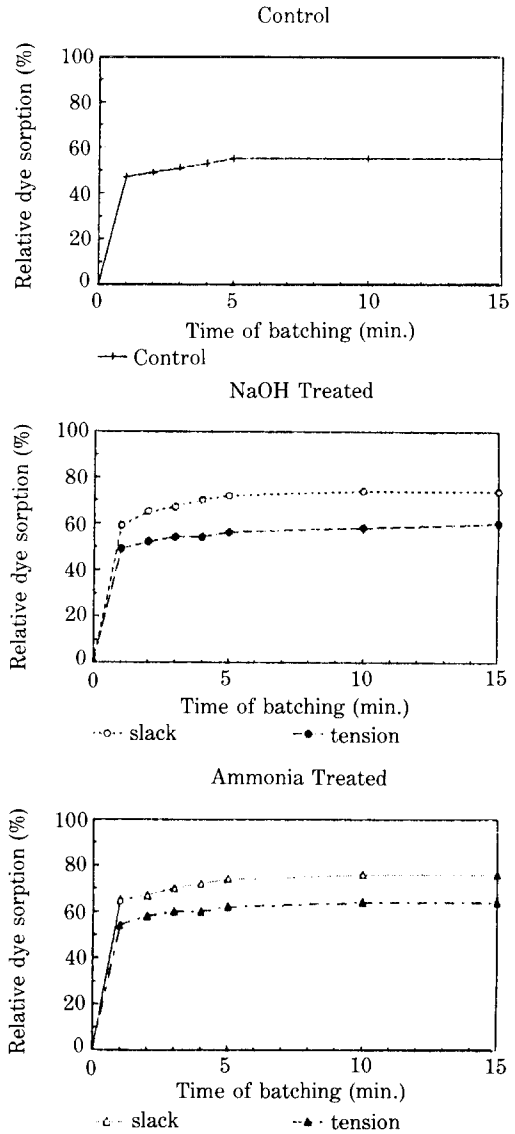


Fig. 4. Dyeing adsorption on the slack and tension-mercerized cotton.

2) 두 試藥에서 緊張狀態로 處理한 綿의 強度는 增加하였다.

3) 水分率 및 染料吸着量은 無緊張 머어서化綿이 가장 많았다.

4) 암모니아水에서 緊張狀態로 處理한 綿은 格子 III의 變化가 있었다.

5) 緊張, 無緊張 머어서化綿은 꼬임이 減少하고 圓形狀態로 纖維質이 膨潤했다.

參考文獻

1. K. Hess and J. Grunderman, *Ber.Dtsch.Chem. Ges.*, **40**, 1788-1799 (1937).
2. G.L. Clark and E.A. Parker, *J. Phys. Chem.*, **41**, 777-786 (1937).
3. A.J. Barry, F.C. Peterson and A.J. King, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 333-337 (1936).
4. R.M. Gasily, *Textilvered.*, **7**, 789-793 (1972).
5. J.O. Warwicker, *Cellul. Chem. Technol.*, **6**, 85-97 (1972).
6. K. Brederek, *Textilvered.*, **13**, 270-277 (1978).
7. M.A. Rousselle, M.L. Nelson, C.B. Hassenboehler, D.C. Legendre, *Textile Res. J.*, **46**, 304-310 (1976).
8. M.A. Rousselle, M.L. Nelson, *Textile Res. J.*, **46**, 684-653 (1976).
9. 崔晶鎬, 李榮旻, 韓國衣類學會誌, **12**(2), 181-188 (1988).
10. Y.M. Kim, T.J. Kang, A.M. Seyam and E.S. Aly, *Textile Res. J.*, **6**, 370-377 (1984).
11. G. Challa, P.H. Hermans and A. Weidinger, *Macromol. Chem.*, **56**, 169 (1962).
12. R. Jeffries, J.G. Roverts and R.M. Robinson *Textile Res. J.*, **38**, 234-244 (1968).
13. M.L. Nelson and R.T. O'connor, *J. Appl. Polm. Sci.*, **8**, 1311 (1964).
14. M.L. Nelson R.T. O'connor, *J. Appl. Polm. Sci.*, **8**, 1325 (1964).
15. A.A. Saafan, S.H. Kandil and A.M. Habib, *Textile Res. J.*, **12**, 863-867 (1984).