

〈研究論文(學術)〉

세척시 알칼리에 의한 면섬유의 손상에 관한 연구

박선경 · 김성련

서울대학교 가정대학 의류학과
(1992. 3. 26 접수)

A Study on Alkaline Degradation of Cotton Fabric in Washing

Son-Kyeong Park and Sung-Reon Kim

Department of Clothing & Textiles Graduate School Seoul National University
(Received March 26, 1992)

Abstract—This study was carried out to compare the effect of caustic soda with the effect of caustic potash on cotton fabric. Instead of caustic potash, sodium carbonate similar in chemical composition to caustic potash was used.

The damage of cotton cellulose by repeated washing in various alkaline solutions at 80°C, 60 rpm was examined. The damage of cotton cellulose by the variation of copper number, carboxyl content, degree of polymerization and retained tensile strength was estimated.

The results obtained at this study are as follows;

1. The damage of cotton by caustic soda was severer than caustic potash. The retained tensile strength at 50 washing cycle in caustic soda was 59% and in sodium carbonate was 80%.
2. By adding soap to caustic soda, the damage of cotton fabric decreased because contact area between fabric and air diminished by foam.
3. Detergency of EMPA 101 in caustic soda was lower than sodium carbonate. Consequently, using caustic soda that damage fabric severely and have lower detergency for caustic potash is unreasonable.

1. 서 론

예로부터 세탁에 잿물이 사용되어 왔는데 잿물에는 알칼리인 탄산칼륨이 포함되어 있어 이것이 세척작용을 돕는 역할을 하였으며, 같은 이치에서 오늘날에도 탄산나트륨이나 암모니아수가 세척에 쓰이고 있다. 그런데 우리나라에서는 다른 나라에서와 달리 산업화되면서부터 잿물대신 양잿물, 즉, 수산화나트륨이 세탁에 쓰여왔다.

이들 알칼리를 세척에 사용하면 여러가지 작용에 의해 세척효과가 향상되나,¹⁾ 세척시 섬유가 손상을 입기 쉽다. 면이 알칼리에 의해 손상되면 중합도가 저하하고 알칼리에 대한 용해도가 증가한다는 것이 알려져 있으며,^{2,3)} 알칼리에 의한 면섬유의 손상은

공기의 유무에 따라 두가지 경로로 나누어지는데, 무산소하 고온의 알칼리에 용액에서는 말단기의 환원에 따른 β-alkoxy elimination 반응과 이에 따른 축차적인 말단 glucose unit 제거로 알칼리에 대한 용해도 증가가 일어나며, 산소 존재하에서는 알칼리에 의해 해중합이 일어나는 소위 알칼리 셀룰로오스의 autooxidation이 일어난다.⁴⁾

알칼리 셀룰로오스의 autooxidation 메카니즘에 관하여는 연구자에 따라 차이가 있는데, Davidson⁵⁾과 Birtwell⁶⁾은 환원성 셀룰로오스를 거쳐 산성 산화 셀룰로오스로 변화하면서 면이 산화된다고 하였으며, Heuser⁷⁾는 1,4 글루코시드 결합에 산소가 첨가되면서 분자쇄의 절단이 일어난다 하였고, Entwistle^{8,9)}은 유리기에 의해 전파되는 메카니즘을 따른다 하

였으며, Matter¹⁰⁾는 이온에 의해 전파되는 연쇄반응 메카니즘을 따른다고 하였다.

Cole과 Wooding¹¹⁾은 유리기 중간체에 의해 산화가 진행되며 cellulose chain 중에 생성된 carbonyl group에서 β -alkoxy elimination에 의해 분자쇄의 절단이 일어난다고 하였다.

이상에서 살펴본 바와 같이 알칼리에 의한 셀룰로오스 산화원리에 대하여서는 비교적 많은 연구가 있으나, 세척에서와 같이 낮은 농도의 알칼리에서 장시간에 걸쳐 반복되는 처리에 의한 셀룰로오스 손상에 관하여는 보고된 바가 없다.

따라서, 본 연구에서는 낮은 알칼리 농도 즉, 수산화나트륨 0.05 N과 탄산나트륨 0.05 N에서의 반복되는 처리에 의한 셀룰로오스의 산화정도를 비교 검토하고 알칼리에 비누를 첨가함에 따른 영향도 검토하였으며, 이때 생성된 산화 셀룰로오스의 특성을 파악하고자 셀룰로오스의 화학변화를 동가, 카르복실 함량, 중합도의 변화로 평가하고 물성의 변화를 인장강도로 평가하였다.

2. 실험

2.1 시 료

2.1.1 시험포

시험포로는 한국 의류시험검사소에서 제작한 섬유류 제품의 염색 견뢰도 시험용 첨부백포(KS K 9505)를 사용하였는데 그 특성은 표 1과 같다.

2.1.2 시 약

Methylene blue : 시약 1급(Samchun Pure Chemical Industries LTD)

Barbital : 시약 1급(Hayashi Pure Chemical Industries)

수산화나트륨 : 시약 1급(Junsei Chemical Co.)

무수탄산나트륨 : 시약 1급(Junsei Chemical Co.)

황산철암모늄 : 시약 1급(Kanto Chemical Co.)

황산동암모늄 : 시약 1급(Kanto Chemical Co.)

황산 : 시약 1급(Junsei Chemical Co.)

Ethylenediamine : 시약 1급(Junsei Chemical Co.)

미리스트산 비누 : 동경화성 주식회사

수산화암모늄 : 시약 1급(Tedia Company Inc.)

티오시안화 암모늄 : 시약 1급(Shimakyu's Pure Chemicals)

과망간산 칼륨 : Titrisol (Merck Art.9935)

오염포 : EMPA 101 (Test Fabrics Inc.)

2.2 세 척

세액으로는 0.05 N 수산화나트륨 용액과 0.05 N 탄산나트륨 용액, 그리고 수산화나트륨에 미리스트산 비누를 0.2% 첨가한 용액을 사용하였으며, 미리스트산 비누를 선택한 것은 미리스트산 비누가 기포성 및 기포안정성이 우수하고 수용성이 비교적 좋아서 기포의 영향을 검토하는데 적당하기 때문이다. 세척기구로는 Terg-O-tometer(Yasuda Seiki; model No 1314)를 사용하여 위 세액에 각각 15×20 cm의 시료직물 3매를 넣고 액량을 500 ml로 하여 온도 80°C, 회전수 60 rpm에서 20분씩 50회 세척하였다. 매 10회마다 시료를 채취하여 평균 후, 자연 건조하여 손상도를 평가하였으며, 헹구기는 1l 증류수로 4회 헹구었다.

2.3 손상도 평가

2.3.1 카르복실함량

셀룰로오스가 산화되어 생성되는 카르복실기의 함량은 Davidson¹²⁾의 방법에 따라 다음과 같이 정량하였다.

면을 분쇄한 후 건조하여 2g을 정확히 재고 뚜껑있는 플라스크에 면과 0.4 mMole Methylene blue 용액 100 ml를 넣고 2시간 동안 교반한 후, Glass filter로 여과하고 여과액 1 ml를 취하여 100 ml Volumetric flask에 넣고 0.1 N 염산으로 100 ml를 채운 다음 665 nm에서 Spectrophotometer(Shimadzu UV-240)로 흡광도를 측정하여 다음 식에 따라 카르복실함량을 계산하였다.

Table 1. Characteristics of fabric

Material	Cotton 100%
Weave	Plain
Yarn Number (Ne)	36×36
Fabric count (ends×picks/5 cm)	145×140
Tensile strength (kg)	18.8
Copper number	0.06
Carboxyl content (mMole/100g cellulose)	7.36

Carboxyl content (mMole/100g Cellulose)

$$= \frac{0.4 \text{ mMole} - \text{시료검량선의 mMole}}{\text{시료무게(g)}} \times 100$$

2.3.2 등 가

동가는 TAPPI standard¹³⁾에 따라 다음과 같이 정량하였다.

황산동 100g을 물 1l에 녹여 5 ml를 취하고, 이를 Na₂CO₃ 129g과 NaHCO₃ 50g을 물 1l에 녹인 용액 95 ml에 첨가하여 2분간 끓인다. 면을 Willy 분쇄기로 분쇄하고 105°C 에서 1시간 건조하여 1.5g을 칭량한 다음 이를 위 용액과 함께 삼각플라스크에 넣고 역류냉각기를 붙여 항온수조에서 3시간 동안 끓인다. 끓인 용액을 Glass filter를 사용하여 여과하고, 약 20°C 의 5% 탄산나트륨용액 100 ml로 씻은 다음, 약 95°C 의 증류수로 씻은 후 여과액은 버린다. Ammonium ferric Sulfate 100g과 황산 140 ml를 1l Volumetric flask에 넣고 물로 희석하여 1l를 채운 후 이 용액 25 ml로 시료를 씻어 여과하고 여과액을 0.05 N KMnO₄로 분홍색이 될 때까지 적정한 다음, 다음 식에 따라 동가를 계산하였다.

$$\text{동가} = \frac{6.36 \times \text{Vol of } 0.05 \text{ N KMnO}_4(\text{ml}) \times 0.05(\text{N})}{\text{시료의 건조중량(g)}}$$

2.3.3 중합도

A. Cupriethylenediamine 용액

Cupriethylenediamine 용액은 TAPPI standard¹⁴⁾ 방법에 따라 제조하였다.

B. 점도측정

면을 분쇄한 후 공기중에서 건조하여 약 25 mg을 채고, 다른 시료를 가지고 105°C 에서 3시간 건조하여 수분율을 측정하여 무게를 보정한 후, 면을 시험관에 넣고 12.5 ml의 증류수를 넣어 충분히 젖게 한 다음 1.0 M Cupriethylenediamine 용액 12.5 ml를 첨가하고 구리선 교반봉을 끼운 교반기를 사용하여 400 rpm에서 15분간 교반하였다. 교반이 끝나면 Modified Ubbelohde Viscometer를 사용하여 25°C 항온수조에서 용액의 viscosity를 측정하였다.

C. 고유점도 및 중합도

Schulz-Huggins^{15,16)} 식에 의하여 고유점도를 계산하고 Mark-Houwink^{17,18)} 식에 의하여 분자량을

계산한 후 Glucose 분자량으로 나누어 중합도를 구하였다.

$$[\eta] = \frac{\eta_{sp}/C}{1 + K\eta_{sp}}$$

$$[\eta] = KM^a$$

K : 13.3 × 10⁻⁵, a : 0.905, M : 분자량.

$$\text{중합도} = \frac{\text{셀룰로오스의 분자량}}{162g}$$

2.3.4 인장강도

반복세탁에 따른 섬유의 손상은 Instron(Model 1130)을 사용하여 KS K 0520의 래블 스트립법에 의해 측정하되 Cross head speed는 10 cm/min으로 하였으며, 경사방향으로 3회 측정한 후 평균값을 계산하였다.

2.4 세척성의 비교

오염포는 EMPA 101을 사용하였고, 시료크기를 5 × 10 cm로 하여 3장씩 한 용기에 넣었으며, 세액은 0.05 N 수산화나트륨 용액, 0.05 N 탄산나트륨 용액과 위 각각의 용액에 0.2% 미리스트산 비누를 첨가한 용액을 사용하였고, 액량은 600 ml로 하여 Terg-O-meter를 사용하여 80°C, 60 rpm에서 10분간 세척하고 3분씩 2회 행구었다. 세척용수로는 이온교환수지를 통과한 순수를 사용하였으며, 세척성의 평기는 색차계(Yasuda seiki seisakusho LTD S-12 86)의 Y-filter를 사용하여 원포와 세척전후의 오염포의 표면반사율을 측정하여 kubelka-Munk¹⁹⁾ 식에 따라 K/S 값을 구하고 이로부터 다음 식²⁰⁾에 따라 세척율을 계산하였다.

$$\text{세척율} = \frac{(K/S)_S - (K/S)_W}{(K/S)_S - (K/S)_I} \times 100(\%)$$

$$K/S = (1 - R)^2 / 2R$$

R : 반사율/100

I : 원포

W : 세척 후 오염포

S : 세척 전 오염포

3. 결과 및 고찰

3.1 세척횟수에 따른 카르복실기의 함량 변화

탄산나트륨과 수산화나트륨 및 수산화나트륨에 비누를 첨가한 용액에서의 세척횟수에 따른 카르복실기의 함량변화를 Fig. 1에 나타내었다. 수산화나트륨 및 비누를 첨가한 용액에서는 10회 세척 이후, 탄산나트륨의 경우는 20회 세척 이후에 카르복실함량이 계속 증가하였는데, 이는 세척이 진행되어 감에 따라 셀룰로오스가 산화되어 산성 산화 셀룰로오스를 형성하기 때문이다. 증가율을 비교하면 수산화나트륨 용액에서 산화가 가장 많이 일어났음을 알 수 있으며, 비누를 첨가하면 비누에 의해 생성되는 거품이 공기를 차단하고, 비누가 섬유에 흡착되어 하이드록시 이온과의 정전기적 반발로 하이드록시 이온의 접근을 방해하므로 산화율이 감소하였다. 또, 탄산나트륨에서의 산화율은 수산화나트륨에서보다 현저히 낮았다. 카르복실함량 그래프에서 특기할 만한 일은 원포의 카르복실 함량이 7.2 mMole로 이례적으로 높으며, 10회 세척 후에는 카르복실함량이 현저히 감소하였다는 점이다. 이를 확인하기 위하여 수산화나트륨 용액으로 시료를 10회 세척하

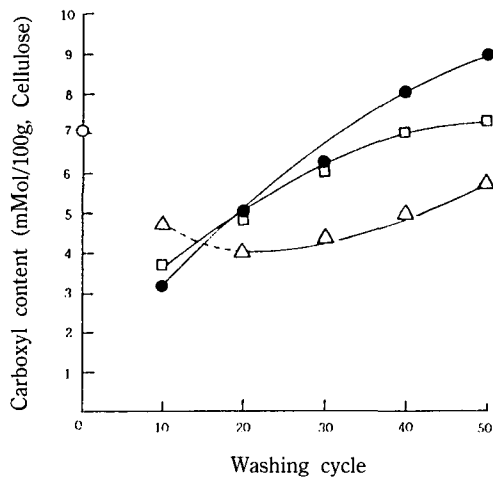


Fig. 1. Effect of washing cycle on the carboxyl content of cotton fabric.
Temp : 80°C, Agitator speed : 60 rpm
● Sodium hydroxide(0.05 N), □ Sodium hydroxide with myristic acid sodium salt(0.2%),
△ Sodium carbonate(0.05 N), ○ Control.

는 동안 매회마다 시료를 채취하여 카르복실기의 함량을 측정하여 결과를 Fig. 2에 제시하였다. 이에 따르면 세척회수가 증가함에 따라 카르복실기의 함량이 계속 감소하다가 9회에서 최소값인 2.59를 나타낸 후 다시 증가하기 시작하였다. 이는 시료로 사용한 면포에는 상당량의 산성물질이 함유되어 있으며, 이 물질이 9회까지 세척하는 동안 알칼리에서 서서히 용매되었기 때문이라고 생각된다.

3.2 세척횟수에 따른 동가의 변화

세척횟수에 따른 동가의 변화를 Fig. 3에 나타내

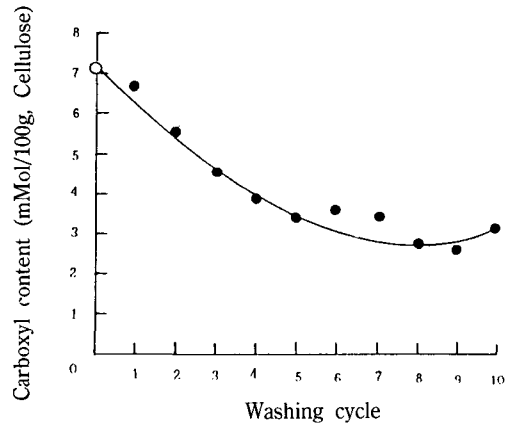


Fig. 2. Effect of washing cycle on the carboxyl content of cotton fabric.
Temp : 80°C, Agitator speed : 60 rpm
● Sodium hydroxide(0.05 N), ○ Control.

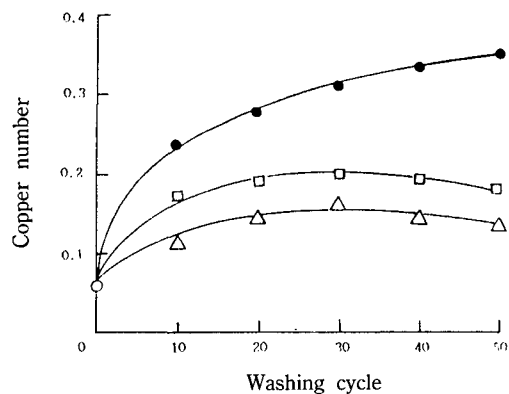


Fig. 3. Effect of washing cycle on the copper number of cotton fabric.
Temp : 80°C, Agitator speed : 60 rpm
● Sodium hydroxide(0.05 N), □ Sodium hydroxide with myristic acid sodium salt(0.2%),
△ Sodium carbonate(0.05 N), ○ Control.

었다. 세척이 진행되어 감에 따라 셀룰로오스가 산화되어 환원성 산화 셀룰로오스를 형성하므로, 세척횟수의 증가에 따라 동가가 증가한다. 동가의 증가율에 있어서는 카르복실함량 그래프에서와 마찬가지로 수산화나트륨의 경우가 현저히 크며, 비누를 첨가하면 산화가 억제되어 동가가 감소하고, 탄산나트륨의 경우 수산화나트륨에 비해 감소율이 현저히 낮다. 또 3가지 용액 모두에서 10회 세척 이후 동가의 증가율이 감소하는데 이는 환원성 산화 셀룰로오스가 알칼리 용액에서 매우 불안정하여 산성 산화 셀룰로오스로 쉽게 전환되기 때문이다.

3.3 세척횟수에 따른 중합도의 변화

세척횟수에 따른 셀룰로오스 중합도의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 세척횟수의 증가에 따라 중합도가 감소하는데, 이는 알칼리와 공기중 산소의 작용으로 셀룰로오스가 산화되면서 해중합이 일어나기 때문이다. 중합도의 감소는 수산화나트륨의 경우 세척횟수에 비례하며, 비누의 첨가는 중합도의 감소를 억제하여 비누를 첨가한 용액에서는 탄산나트륨용액, 수산화나트륨용액에 비해 중합도의 감소가 적었다.

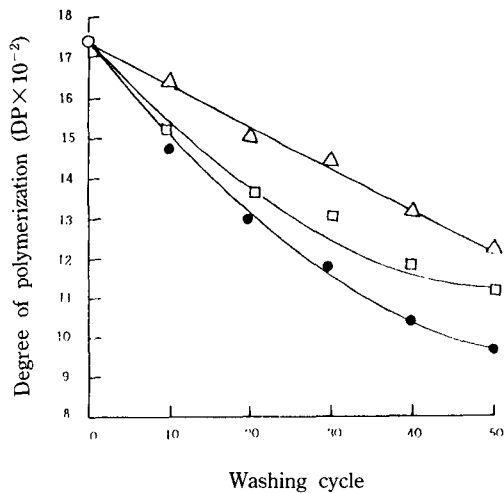


Fig. 4. Effect of washing cycle on the degree of polymerization of cotton fabric.

Temp : 80°C , Agitator speed : 60 rpm
 ● Sodium hydroxide(0.05 N), □ Sodium hydroxide with myristic acid sodium salt(0.2%),
 △ Sodium carbonate(0.05 N), ○ Control.

3.4 세척횟수에 따른 인장강도의 변화

세척횟수에 따른 인장강도의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 다른 화학적 특성들에서와 마찬가지로 세척횟수가 증가함에 따라 인장강도가 감소하고 있는데, 수산화나트륨의 경우 섬유의 손상도가 가장 컸으며, 비누를 첨가하면 섬유의 손상을 다소 억제할 수 있었고, 탄산나트륨 용액에서는 섬유의 손상이

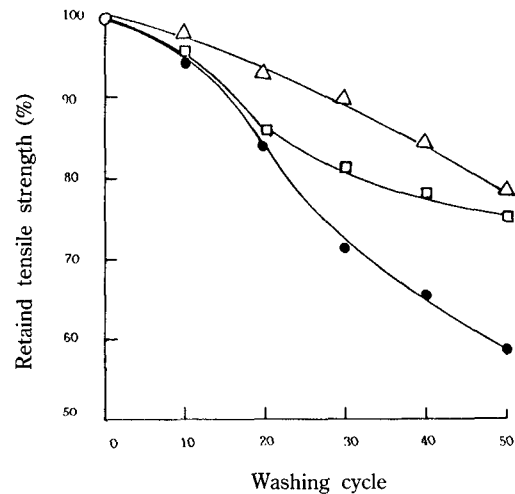


Fig. 5. Effect of washing cycle on the retained tensile strength of cotton fabric.

Temp : 80°C , Agitator speed : 60 rpm
 ● Sodium hydroxide(0.05 N), □ Sodium hydroxide with myristic acid sodium salt(0.2%),
 △ Sodium carbonate(0.05 N), ○ Control.

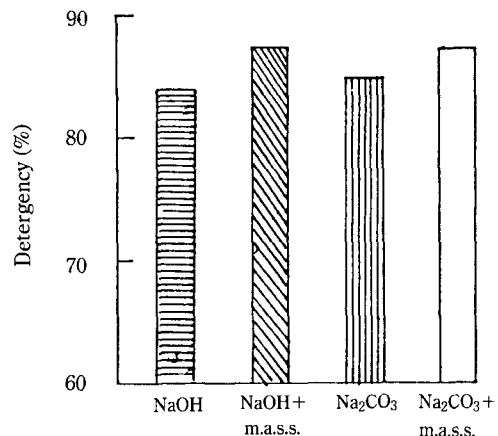


Fig. 6. Detergency in various alkali solutions.

□ NaOH(0.05 N), □ NaOH(0.05 N)+myristic acid sodium salt(0.2%), □ Na₂CO₃(0.05 N), □ Na₂CO₃(0.05 N)+myristic acid sodium salt(0.2%).

수산화나트륨에 비해 적었다.

3.5 세척성의 비교

탄산나트륨 및 수산화나트륨 용액과 여기에 비누를 첨가한 용액에서의 세척성을 알아보기 위해 2.4와 같이 세척한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 이에 따르면 알칼리만으로도 상당한 세척효과가 있으며 수산화나트륨과 탄산나트륨 용액에서의 세척율을 비교하면 탄산나트륨의 경우가 약간 높은 것 같으나 큰 차가 없었다. 또 각각의 용액에 비누를 첨가하면 수산화나트륨이나 탄산나트륨 모두 세척율이 약간 증가하였다. 본 실험에서는 용수로서 증류수를 사용하였는데, 용수로 경수를 사용하면 경수를 연화하는 능력이 큰 탄산나트륨의 세척성이 더욱 좋을 것으로 추정할 수 있다.

4. 결 론

셀룰로오스 섬유를 탄산나트륨과 수산화나트륨을 사용하여 고온에서 세척한 후 섬유의 손상을 카르복실기의 함량변화, 동가의 변화, 중합도의 변화, 인장강도의 변화를 통해 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 알칼리를 사용한 고온 세척에서는 세척횟수가 증가함에 따라 카르복실기의 함량과 동가가 증가하고 있어 산화가 진행되고 있음을 알 수 있었으며, 세척횟수가 증가함에 따라 카르복실함량은 계속 증가하나 동가는 세척횟수가 증가하면 증가율이 둔화하거나 일정한 값을 나타내고 있어 셀룰로오스의 수산기가 카보닐기를 거쳐 카르복실기로 산화되는 과정에서 카르보닐기는 일정한 농도에서 정상상태가 존재하는 듯하다.

2. 수산화나트륨 용액에서는 탄산나트륨에서보다 카르복실기의 함량 및 동가의 증가가 훨씬 크고, 고유점도의 감소율도 크며 탄산나트륨의 경우 50회 세척시 강도 보존율이 80%인 것에 비해 수산화나트륨의 경우는 59%에 그쳐 수산화나트륨에서의 섬유의 손상도가 현저히 큼을 알 수 있었다.

3. 알칼리 용액에 비누를 첨가하면 비누에 의해 생성되는 거품이 섬유와 공기의 접촉을 막아 섬유의 손상도가 낮았으며, 이에 따라 세탁시 첨가되는 계면활성제는 세탁효과를 높일 뿐 아니라 섬유의 손

상을 억제하는 데에도 효과가 있음을 알 수 있었다.

4. 수산화나트륨은 탄산나트륨보다 세척성이 좋지 못하면서 섬유에의 손상도가 높아 잣물대신 세척에 수산화나트륨을 사용한 것은 불합리한 선택이었다고 생각된다.

참고문헌

1. 김성련, 세계와 세탁의 과학, 교문사, p. 25, 26, 68, 69, 139, 140 (1989).
2. F.E. Heuser, Cellulose chemistry, p. 126, John Wiley & Sons Inc., London (1947).
3. T. Nakashima, Oxidation of cellulose, *J. Soc. Chem. Ind. Japan* **34**, 414-8 (1931).
4. M. Lewin and S.B. Sello, Handbook of fiber science and technology Vol. I, Fundamentals and preparation part B, Marcel Dekker Inc., New York and Basel, p. 109 (1984).
5. G.F. Davidson, The oxidation by gaseous oxygen of cotton impregnated with sodium hydroxide, *J. Textile Inst.*, **23**, T95-133 (1932).
6. C. Birtwell, D.A. Clibbens, A. Geake and B.P. Ridge, The chemical analysis of cotton, The reactivity of plain and mercerized or swollen cottons, *J. Textile Inst.*, **21**, T85 (1930).
7. F.E. Heuser, Op. Cit., pp. 476-478.
8. D. Entwistle, E.H. Cole and N.S. Wooding, The autooxidation of alkali cellulose (I), *Textile Res. J.*, **19**, 527-46 (1949).
9. D. Entwistle, E.H. Cole and N.S. Wooding, The autooxidation of alkali cellulose (II), *Textile Res. J.*, **19**, 609-624 (1949).
10. J.A. Matter, A study of the mechanism of alkali cellulose autooxidation, Thesis, Appleton, Wis. (1963).
11. G.N. Rechards, Cellulose and cellulose derivatives Vol. 5 (N.M. Bikals), Wiley interscience, New York, p. 1007 (1971).
12. G.F. Davidson, The acidic properties of cotton cellulose and derived oxycellulose, *J. Textile Inst.*, **39**, T65 (1948).
13. TAPPI standard, T215m-50, copper number of pulp (1950).
14. TAPPI standard, T230sm-50, Cupriethylenediamine disperse viscosity of pulp (1950).
15. M.L. Huggins, Molecular weights of high polymers, *Ind. Eng. Chem.*, **35**, 980-6 (1943).
16. G.V. Schulz and A. Dinglinger, Molecular weight

- determinations on a series of methyl polymethacrylates by different methods, *J. Prakt. Chem.*, **158**, 136-62 (1945).
17. H. Mark, *Der Feste Körper*, Hirzel, Leipzig p. 103 (1938).
 18. R.H. Houwink, Relation between the polymerization degree determined by osmotic and viscometric methods, *J. Prakt. Chem.*, **157**, 15-18 (1940).
 19. P. Kubelka and F. Munk, *J. Tech. Phys.*, **12**, 593 (1931).
 20. W.G. Cutler and R.C. Davis, *Detergency, Theory and test methods*, part I, Marcel Dekker Inc., New York (1972).