

“이 논문은 1991년도 教育部 支援 韓國學術振興財團의 자유공모(지방대학 육성)課題 학술연구조성비에 의하여 研究되었음.”

알칼리水溶液안에서 셀룰로오스纖維가 膨潤할 때 張力이 미치는 影響

崔 喆 鎭

全南大學校 師範大學 家政教育科
(1992. 8. 6 접수)

Effect of Stretching on Cellulose Fiber Swelling in Alkali Aqueous Solutions

Chul-Ho Choi

Department of Home Economics Education, Chonnam National University
(Received August 6, 1992)

Abstract—The crystalline character of NaOH and KOH-cellulose complex having different tension ratio was studied using X-ray diffraction analysis. Cellulose crystalline lattices in tension alkali treatment cotton were identified by measuring and indexing the 101, 101, and 002 reflections. According as alkali treatment tension ratio increased on, cellulose gave rise to the formation of I rather than cellulose II. It seemed that a part of the fine structure of cellulose increased orientation with antiparallel and parallel chain crystal structure. The high tension ratio alkali treatment cotton resulted in lower dye sorption and in higher breaking strength and crease recovery.

1. 序 論

알칼리水溶液안에서 膨潤作用으로 派生되는 셀룰로오스계 纖維의 物理的 性質 및 Morphology와 微細構造 變化에 관한 研究가 끈임없이 연구되어 오고 있다.¹⁻³⁾ 高濃度 알칼리수용액안에서 처리된 綿의 物性變化는 綿의 分子 内部構造에 중요한 變化가 있다는 것을 의미하는 것으로 알칼리수용액상에서 알칼리 셀룰로오스 複合體를 形成하는 것으로부터 乾燥時 結晶化合物을 형성하는 것까지 많은 보고^{4,5)}가 되고 있다.

近代의 研究는 수산화나트륨 處理에 따른 綿과 麻類의 特性을 비교하기도 하고, X-선 회절분석치와 立體化學分子模型을 서로 結合시켜 셀룰로오스 結晶構造를 보아 현실화하는 쪽으로 관심이 모아지고 있다.

알칼리셀룰로오스複合體는 셀룰로오스계 纖維가 알칼리水溶液안에서 緊張狀態나 無緊張狀態가 持續되는 工程에서 일어나는 것으로, 이때 纖維의 특별한 強度 增加는 緊張狀態 알칼리處理纖維에서이다. 이와같은 結果들에 影響을 미치는 要因을 究明하는 것으로 가장 먼저 先行되어야 할 것은 예를들어 셀룰로오스계 纖維의 成熟度, 纖維長 등을 일정한 값으로 정하고 이 값을 基準置로 하여 研究되어져야 할 것이다.

本 研究에서는 綿을 精練한 다음에 水酸化나트륨과 水酸化칼륨의 各各의 水溶液 中에서 相異한 張力條件으로 알칼리處理하여 봄으로써 第 V 結晶 알칼리셀룰로오스 複合體에 張力이 미치는 影響이 綿(Cellulose I)의 理化學的 特性을 어떻게 變化시키는지 X-綿 回折分析 및 耐鹼性, 강신도, 染色性 등을 比較하고 考察하였다.

2. 實 驗

2.1 試料, 試藥 및 染料

2.1.1 試料

綿纖維, 綿絲 및 綿平織物을 60°C 에서 48시간 拔糊하여 8時間 NaOH와 Na₂CO₃ 등으로 12時間 精練하여 使用하였다.

2.1.2 試藥 및 染料

NaOH, KOH, CH₃COOH, Triton X-100, Na₂CO₃, NaCl, Direct Orange 31(Aldrich Chemicalco. Inc.) 등의 모든 試藥은 市販 1級品을 使用하였다.

2.2 綿의 緊張狀態에서의 알칼리 處理

2.2.1 水酸化나트륨 處理

恒溫槽에 設置한 反應槽에서 水酸化나트륨의 濃度: 14, 24%(Wt/Wt), 濕潤劑: 0.5%, 溫度: 10°C, 張力比: 0.025/1, 0.075/1, 0.225/1, 0.75/1으로 各各 緊張을 준 狀態에서 2, 5分間 處理한 다음에 溫水(70°C)로 水洗하고 1% 초산으로 10分間 浸漬하여 中和시킨 후, 다시 蒸溜水로 잘 水洗하여 pH 7.0을 確認한 다음에 乾燥機에서 38°C 로 24時間 以上 乾燥하여 眞空데시케이터안에 保管하였다.

2.2.2 水酸化칼륨 處理

2.2.1項 條件에 準하여 處理하였다.

2.2.3 耐靱性 測定

KSK 0550에 準하여 Monsanto型 防皺度 試驗機를 利用하여 測定하였다.

2.2.4 收縮率 測定

各 條件에서 加工된 試料를 38°C 로 28時間 以上 乾燥機에서 乾燥시킨 後, 眞空데시케이터 안에서 48時間 以上 放置한 다음 그때에 試料가 收縮된 정도를 調査하여 아래 式으로 求하였다.

$$\text{收縮率(\%)} = (\text{MS} - \text{MA}) \times 100 / \text{MS}$$

MS: 處理 前의 綿織物의 길이

MA: 處理 後의 綿織物의 길이

2.2.5 強伸度 測定

加工 綿織物의 經絲方向을 Instron Universal Testing Machine(Shimadzu AGS-100A)으로 KSK 0522에 準하여 測定하였다(인장速度: 30 mm/min).

2.2.6 X-線 回折분석

Reigaku社製 X-線 回折裝置의 Cu 放射線을 사용

하여 電壓 35 kV, 電流세기 15 mA, 限界電壓 12 V, 測定 range $2\theta = 10 \sim 30^\circ$ 에서 速度를 4°/min로 측정하였다.

2.2.7 染色性 測定

Direct Orange 31(C.I. 23655)을 使用하여 各各의 알칼리處理綿 5 g씩을 染料: 1%(o.w.f), NaCl: 10%(o.w.f)의 染浴(浴比, 20:1)에서 60分 동안 90±2°C 로 染色하였다. 염료吸着率을 일정시간마다 原染浴의 吸收率과 染浴의 吸收率의 차이로 求하였다. 吸收率은 最大吸收波長에서 Double Beam UV分光光度計(Hitachi U2000)로 測定하였다.

3. 結 果

Na-Cellulose 복합체의 相圖解⁶⁾인 Fig. 1에서 나타낸 바와 같이 Na-Cellulose V는 온도 -10°C ~ 20°C 와 수산화나트륨 濃度 12~28%의 넓은 領域에서 나타나는 것으로서, 이 Na-Cellulose V 複合體는 건조에 의해서 Na-Cellulose II로 轉移하게 된다.⁷⁻⁹⁾

이와같은 結果로 미루어 보아 綿纖維를 上記와 같은 條件에서 알칼리 處理한 후에 반복해서 水洗하게 되면, 첫번째로 Na-Cellulose IV의 중간 복합체가 나타나고 마지막으로 Cellulose II 形成이 일

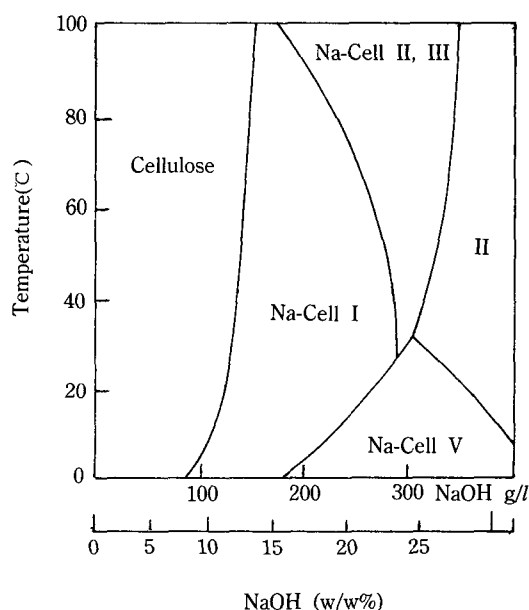


Fig. 1. Phase diagram of sodium celluloses.

어난다는 것을 알 수 있다.

본 연구에서 14~28%의 수산화나트륨이나 수산화칼륨수용액 중에서 팽윤한 Cellulose는 Na, K-Cellulose-수화물로서 Na-Cellulose V와 Ka-Cellulose V 複合體를 形成하고 반복되는 水洗를 통하여 Cellulose IV로 變換 後에 最後로 乾燥를 거치면서 Cellulose II의 結晶格子 모임인 反평형(antiparallel)¹⁰⁾ 모임을 형성할 것이라 생각되었으나 알칼리 수용액안에서 특정값의 緊張比率로 綿纖維에 張力을 加하였을 때 이와같은 예측을 다소 벗어나는 結果를 얻었다.

3.1 各 緊張比率에 따른 알칼리 處理綿의 X-線 回折분석

수산화칼륨의 수산화나트륨수용액에서 各 張力比率에 따라 處理한 綿의 X-線 回折曲線을 Fig. 2와 Fig. 3과 같이 얻었다.

各 處理試料에 대한 회절곡선의 peak들은 2θ에서 Cellulose I 格子의 경우에 15°, 16.5°의 쌍으로 된 101, 101 $\bar{1}$ 굴절과 22.7°의 002 굴절을 갖었으며, Cellulose II 格子의 경우는 12.2°, 20.4°, 21.8°에서 굴절을 갖었다. 또한 20.8°과 21.4° 부근에서 나타나는 peak들은 특별한 結晶化度를 의미하는 것으로서 101과 002 굴절로부터 轉移된 아직 불확실한 未定의 곡선으로 생각되었다.

本 研究에서 나타난 全般的인 X-線 회절곡선은 앞선 研究者들^{11,12)}의 머어서화 綿의 회절곡선의 peak에 비해 다소 그 세기가 강하였다. 이는 알칼리수용액안에서 Cellulose계 纖維가 張力을 받게 되므로서 膨潤現狀과 分子사슬의 再結合으로 인한 分子사슬의 구부러짐이 줄어들고 Cellulose I의 分子結晶의 平衡(parallel)과 配向性이 유지될 수 있던 것에 기인하는 것이라 생각되었다.

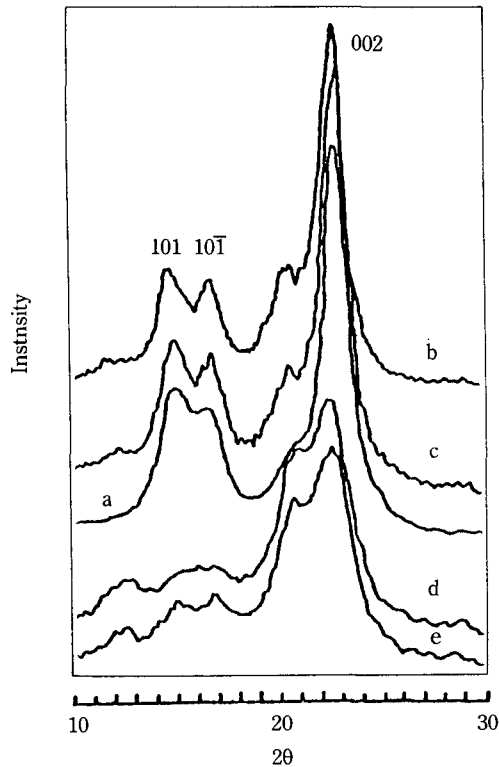


Fig. 2. X-ray diffractograms of (a) Control, (b) 14% NaOH treated: 0.075/1, (c) 14% NaOH treated: 0.75/1, (d) 28% NaOH treated: 0.075/1, (e) 28% NaOH treated: 0.75/1.

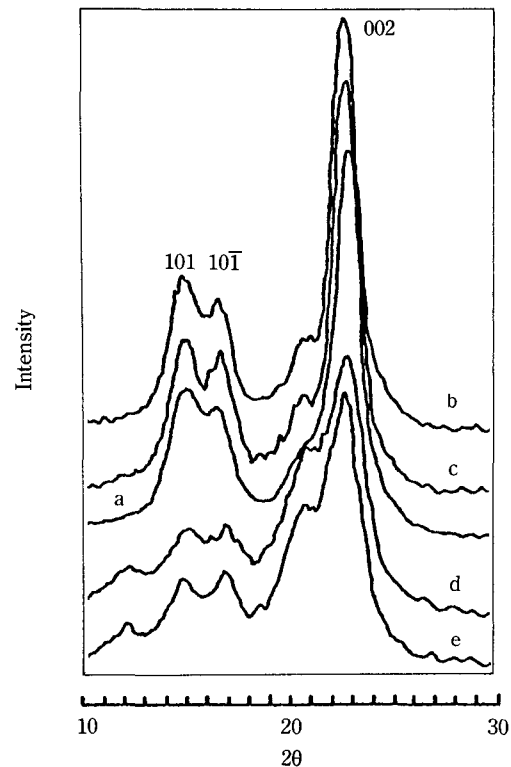


Fig. 3. X-ray diffractograms of (a) Control, (b) 14% KOH treated: 0.075/1, (c) 14% KOH treated: 0.75/1, (d) 28% KOH treated: 0.075/1, (e) 28% KOH treated: 0.75/1.

3.2 各 緊張比率에 따른 알칼리處理綿의 防皺度 및 收縮率

Table 1에서 수산화칼륨 處理綿은 緊張比率이 커질수록 구김에 강한 性質을 나타냈는데, 이는 X-선 回折曲線에서 나타난 바와 같이 緊張比率이 增加할수록 纖維軸方向으로 作用하는 張力에 의해 셀룰로오스 分子사슬이 Cellulose II의 구부러진 半平衡 모임보다 Cellulose I의 모양을 그대로 유지하면서 배향성도 향상된 결과로 생각된다. 또 한편의 분자들은 平衡과 半平衡의 모임이 혼합된 狀態로 존재하는 결정사슬 모임을 갖는 것으로 나타났는데 이 또한 纖維의 구김에 대한 저항성을 향상시키는 要因으로 작용한 것이라 생각되었다.

특히 수산화나트륨을 이용한 알칼리처리綿은 多少의 收縮現象을 나타냈는데 이같은 現象은 수산화나트륨 處理濃度 28%의 경우에 가장 심했다. 이

纖維의 收縮현상은 구김에 대한 抵抗性과의 相關性을 생각해 보게 하는 것이었으나 Table 1에서 나타난 結果에 의하면 별다른 상관성이 없음을 알 수 있었다. 14% 水酸化나트륨처리綿의 防皺度는 水酸化칼륨처리綿과 類似한 結果를 보였다.

水酸化나트륨 28% 處理時에 各 緊張比率에 따라 防皺도가 낮은 것은 Cellulose I 結晶領域의 配向性이 Cellulose II 結晶의 非配向 形態와 非結晶으로 轉移가 일어났음을 나타낸 것이라 생각된다.

3.3 各 緊張比率에 따른 알칼리處理綿의 強伸度

防皺度에서 나타난 結果와 X-선 回折曲線의 相互關係를 보아 확실하게 確認하기 위하여 緊張알칼리處理綿의 強伸도를 구하였는데, Table 2에 나타난 이들의 結果에서도 防皺度 경향과 유사함을 보였다. 가장 強度가 큰 값을 나타낸 것은 緊張比率: 0.75/1,

Table 1. Shrinkage and crease recovery of alkali treatment cotton under different tension ratio

Treatment Treated Conc. (%) & Time (min.)	Crease Recovery (Shrinkage), %			
	Treated tension ratio			
	0.025/1	0.075/1	0.225/1	0.75/1
KOH, 14, 2	48.3 (2.86)	48.9 (0.95)	49.4 (-2.38)	54.4 (-4.29)
	48.9 (1.43)	48.9 (-0.48)	51.7 (-4.29)	51.1 (-4.29)
KOH, 28, 2	50.0 (9.52)	51.1 (4.76)	52.6 (3.81)	54.4 (2.86)
	55.6 (10.0)	56.7 (7.62)	56.6 (4.76)	57.8 (2.86)
NaOH, 14, 2	50.0 (5.72)	51.1 (0.95)	51.0 (-2.86)	55.6 (-4.29)
	50.0 (7.14)	50.6 (0.85)	51.0 (-3.33)	51.6 (-3.33)
NaOH, 28, 2	53.3 (18.10)	47.8 (15.24)	41.1 (14.76)	41.7 (12.38)
	56.7 (16.19)	48.9 (14.29)	49.2 (11.90)	50.0 (11.90)

Table 2. Mechanical properties of alkali treatment cotton under different tension ratio

Treatment Treated Conc. (%) & Time (min.)	Augumentation, % : Breaking Strength (Elongation)			
	Treated tension ratio			
	0.025/1	0.075/1	0.225/1	0.75/1
KOH, 14, 2	2.4 (6.6)	2.4 (13.3)	4.9 (22.2)	18.0 (13.3)
	4.9 (6.6)	7.5 (6.0)	6.6 (22.2)	20.5 (13.3)
KOH, 28, 2	6.5 (16.6)	7.2 (20.0)	9.4 (16.6)	26.5 (2.3)
	9.2 (14.2)	9.6 (6.0)	10.8 (11.1)	28.9 (-3.4)
NaOH, 14, 2	13.7 (15.2)	13.5 (11.7)	16.6 (15.2)	25.3 (5.1)
	23.8 (9.1)	19.3 (7.2)	22.4 (6.7)	27.7 (3.0)
NaOH, 28, 2	16.8 (44.4)	16.8 (33.3)	15.7 (36.8)	15.7 (22.2)
	16.8 (21.7)	16.8 (29.1)	15.6 (33.3)	16.2 (11.1)

水酸化칼륨 28%, 5分 처리였으며 이때의 伸度는 가장 낮은 값을 보였다. 伸度가 가장 우수한 값을 나타낸 條件은 緊張比率이 0.225/1일 때였다.

3.4 各 緊張比率에 따른 알칼리 處理綿의 染色性

各各의 緊張比率에 따라 알칼리 處理한 綿의 Direct Orange 31에 대한 染料 吸着率을 Fig. 4과 5에 나타냈다. 각각의 처리면은 긴장비율이 작아질수록 染料 吸着率이 增加되었다.

수산화칼륨과 수산화나트륨 처리한 면의 X-선

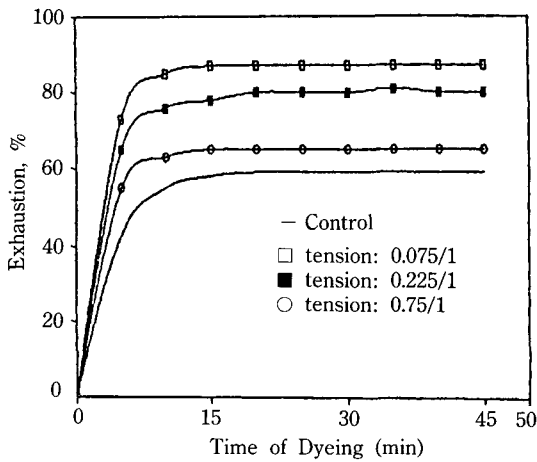


Fig. 4. Dyebath exhaustion of Direct Orange 31 (C.I. 23655) on control and tension NaOH treated cotton.

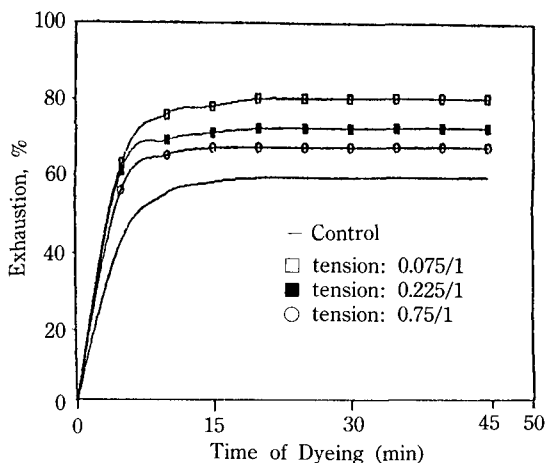


Fig. 5. Dyebath exhaustion of Direct Orange 31 (C.I. 23655) on control and tension KOH treated cotton.

回折曲線을 나타낸 Fig. 2와 3에서 논술한 바와 같이 긴장비율이 增加할수록 셀룰로오스 分子사슬이 구부러진 반평형 모임보다 Cellulose I의 分子形態인 분자사슬의 평형을 그대로 유지하는 것으로 나타났는데, 緊張處理綿의 染色性을 나타낸 染料 吸着曲線에서도 위의 결과와 밀접한 상관성을 갖었다. 즉 緊張比率이 增加할수록 처리면의 염착량이 미처리면의 염착량과 비슷한 값으로 낮아졌으며, 染着曲線 變動도 비슷한 모양을 갖었다. 이것은 또한 긴장 비율일 작아짐에 따라 섬유축에 미치는 張力이 작아져 구부러진 분자사슬 모양의 半平衡結晶 모임이 늘어나게 되어 結晶과 非結晶 사이의 빈 空間 수가 늘어나게 되고, 이에 따라 染料의 吸着率이 增加되는 결과를 가져온 것과 相反되는 것이라 할 수 있다.

4. 結 論

本 研究에서는 經綫綿과, 각각의 相異한 張力條件에서 알칼리處理한 綿試料들의 耐皺性, 強伸度, 結晶格子, 染色性을 比較, 考察하여 다음과 같은 結論을 얻었다.

1. 各 緊張比率로 알칼리처리한 綿은 긴장비율이 增加할수록 셀룰로오스 分子사슬이 Cellulose II의 구부러진 반평형 모임보다 Cellulose I의 分子結晶의 平行(parallel)과 배향성을 유지하였다.
2. 各 緊張比率로 알칼리처리한 綿은 緊張比率이 增加할수록 一部分의 分子들이 平衡과 半平衡의 모임이 혼합된 狀態로 存在하면서 結晶性과 配向性이 향상되는 것으로 생각되었다.
3. 水酸化칼륨과 水酸化나트륨處理綿의 緊張比率이 增加할수록 綿의 染色性은 減少되었으며 防皺度 및 強度는 增加하였다.

참고문헌

1. Johansson, A., *Acta Chem. Scand.*, **43**(4), 364-367 (1989).
2. Ioelovich, M. Ya., *Khim. Drev.*, (2), 8-15 (1990).
3. Choi, C.H. and Lee, C.M., *J. Korea. Soc. Dye. Fin.*, **2**(3), 51-58 (1990).
4. Kim, N.H., Sugiyama, J., and Okano, T., *Mokuzai Gakkaishi*, **36**(2), 120-125 (1990).
5. Rusznak, I., Recher, J., and Sharmany, J., *Kem.*

- Kozl.*, 71(2), 240-3, 249-51 (1990).
6. Soube, H., Kiessig, H., and Hess, K., *Z. Phy. Chem.*, **B43**, 309 (1939).
 7. Hermans, P.H. and Weidinger, A., *J. Polym. Sci.*, **4**, 135-164 (1949).
 8. Hermans, P.H. and Weidinger, A., *J. Appl. Phys.*, **19**, 491-509 (1948).
 9. Fishman, M.L. et al., *Carbohydr. Res.*, **160**, 215 (1987).
 10. Rousselle, M.A., Nelson, M.L., Hassenboehler, C B., and Legendre, D.C., *Textile Res. J.*, **46**, 304-310 (1976).
 11. Khalifa, B.A., Nabawia, A.Z., and Shoukr, F.S., *Textile Res. J.*, **61**(10), 602-608 (1991).