

〈研究論文(學術)〉

액체암모니아 처리한 셀룰로오스계 직물의 물성 및 염색성

배소영 · 이문철* · 김경환 · 脇田登美司**

부산대학교 공과대학 섬유공학과, *경성대학교 이과대학 의류학과

**日本京都工藝纖維大學 工藝學部 物質工學科

(1995년 1월 25일 접수)

Physical Properties and Dyeing Behaviors of Cellulosic Fabrics Treated with Liquid Ammonia

So Yeung Bae, Mun Cheul Lee*, Kyung Hwan Kim and Tomiji Wakida

Dept. of Textile Eng., Pusan National Univ., Pusan, Korea

**Dept. of Clothing and Textiles, Kyungsung Univ., Pusan, Korea*

***Dept. of Chemistry and Materials Technology, Kyoto Institute of Techology, Kyoto 606, Japan*

(Received January 25, 1995)

Abstract—Cellulosic fabrics, i.e. rayon, polynosic, and linen were treated with liquid ammonia at -33.4°C . The fine structures, bending properties, tensile strength, wrinkle recoveries, and dyeing properties of the treated fabrics were studied. Dyeing was carried out with two direct dyes, C. I. Direct Red 2 and Blue 1. The liquid ammonia treatment for three fabrics brought about the transition of crystal lattices and the decrease of crystallinity; transforming cellulose I structure of original linen to cellulose I and III structure, and cellulose II structure of original rayon and polynosic to cellulose II and III structure. Moisture regain of liquid ammonia-treated polynosic and linen was higher than that for untreated, and water absorbency of liquid ammonia-treated fabrics was all lower than that of untreated. Also, bending properties of treated fabrics were not improved compared with those of untreated ones. The rayon treated with liquid ammonia was increased not only the apparent diffusion coefficient and the rate of dyeing but also equilibrium dye adsorption, whereas polynosic and linen were increased only equilibrium dye adsorption. It is suggested that the pore sizes of liquid ammonia-treated rayon, polynosic, and linen are much smaller than that of liquid ammonia-treated cotton.

1. 서 론

한때 신탄섬이 붐을 일으켜 천연섬유가 위축되어 자취를 감춘듯한 인상을 받은적도 있으나, 최근 대두되는 환경적인 측면과 흡습성의 면에서 천연섬유의 소비가 점차 증가경향에 있다. 특히 면은 흡습성이나 위생적인 면에서 많은 이점을 가지고 있어 지속적인 품질개질이 이루어져오고 있으며, 특히 액체암모니아 가공은 이러한 면에 종래에

없던 탁월한 태와 내구성 있는 방추성 부여라는 점에서 관심이 집중되어져 오고 있다^{1,2)}.

액체암모니아는 높은 쌍극자 모멘트, 수소결합력, 그리고 비교적 높은 염기성을 가지며 따라서 비수반응의 매체로서 많은 관심을 받아왔다.

액체암모니아와 셀룰로오스의 작용은 1930년대부터 알려지고 있지만^{3,6)} 면의 머서화에 수산화나트륨 대신 액체암모니아의 실용화가 이루어진 것은 최근의 일이다. 수산화나트륨 수용액에 의한 면직

물의 머서화는 수년동안 인장특성과 반응성 그리고 광택 강화를 위한 일반적인 방법으로 인식되어져 왔다. 이 일반적 머서화법은 알칼리 제거시에 발생하는 다량의 폐수로 인한 환경오염이라는 문제를 안고있는 반면 액체암모니아는 후처리가 불필요하며 처리공정에서 암모니아의 회수가 가능하므로 폐수에 의한 환경오염은 거의 발생하지 않는다.

셀룰로오스에 대한 액체암모니아 처리에 관해서 Barry 등⁴⁾은 저마를 액체암모니아로 처리하면 미처리 셀룰로오스의 101면의 6.28 Å 과 머서화 셀룰로오스의 7.7 Å 에 비하여 암모니아-셀룰로오스 착체는 8.88 Å 그리고 이것을 105°C에서 수시간 가열하면 7.9 Å 으로 됨을 확인하여 암모니아의 분자는 셀룰로오스를 용해시킬만큼 충분히 크지는 않으나 미결정 내로의 침투를 통해 셀룰로오스 사슬간의 거리를 증가시킬수 있다고 하였다. 또 단위 cell의 체적을 계산한 결과 천연셀룰로오스 671 Å³, 암모니아 팽윤셀룰로오스는 801 Å³, 그리고 암모니아 팽윤셀룰로오스를 건조하면 702 Å³으로 된다고 보고하였다.

한편 Hess 등⁷⁾은 암모니아-셀룰로오스 착체의 구조변화를 온도의 변화에 따라 조사하여 -30°C 이하에서는 암모니아-셀룰로오스 II 라고 불리는 격자가 그리고 -30°C 또는 그 이상의 온도에서는 암모니아-셀룰로오스 I 의 격자형태가 발견됨을 보고하였다.

Warwicker⁸⁾는 암모니아-셀룰로오스 착체의 단위 cell의 모델을 제시하여 셀룰로오스 I 과 비교해본 결과, 암모니아의 침투에 의한 101면의 확장을 확인하였을 뿐만 아니라 전자현미경 관찰에서 면섬유에 일반적으로 존재하는 꼬임은 암모니아를 단순한 증발에 의해 제거하면 없어지며 수세에 의해 제거하면 여전히 꼬임이 존재하며, 또한 이러한 셀룰로오스의 형태 및 미세구조의 변화를 수반하는 액체암모니아에 의한 팽윤과정은 알칼리 머서화와 비슷하나 주된 차이점은 피브릴간의 팽윤이 액체암모니아 보다는 수산화나트륨에 의해 크게 일어난다고 하였다.

Lewin 등⁹⁾은 셀룰로오스에 대한 액체암모니아의 신속한 반응성에 대하여 조사한 결과 -30°C에서 액체암모니아에 2초간 침지한 후 셀룰로오스 I 에서

III으로의 결정격자 형태의 전이가 시작되며 10초 후에는 이미 셀룰로오스 III의 결정형태가 지배적으로 나타나며, 침지 5분 후에는 셀룰로오스 I 의 결정형태의 존재가 최소화 되었다. 특히 액체암모니아에 2초간 침지된 시료와 에틸아민에 4시간 동안 침지된 시료의 X선회절은 거의 같게 나타나 에틸아민과 비교해 액체암모니아의 팽윤속도가 아주 빠름을 강조하였다.

한편 Clark 등⁵⁾은 천연 셀룰로오스 및 머서화 셀룰로오스로부터 얻어진 셀룰로오스 III을 끓는 물 또는 진한 암모니아수로 처리한 후 결정형태의 재전환에 대해 조사하여 천연 셀룰로오스로부터 얻어진 셀룰로오스 III은 약 40% 정도의 셀룰로오스 I 로의 재전환이 일어난 반면 머서화 셀룰로오스로부터 얻어진 셀룰로오스 III은 어떠한 격자전환도 일어나지 않았다고 보고하여 출발물질의 종류에 따라 결정격자의 재전환이 서로 다르게 거동함을 보고 하였다.

또한 암모니아의 상태에 따른 셀룰로오스의 반응성에 대해서 Sharples¹⁰⁾는, 건조면은 상온, 상압에서 암모니아 가스를 천천히 흡수하나 결정구조에는 어떠한 변화도 가져오지 않았으며 고농도의 암모니아수는 셀룰로오스를 조금 팽윤시키나 결정구조에는 어떠한 영향도 미치지 않는다고 보고하고 있다.

상업적인 측면에서 액체암모니아 처리는 일반적으로 면을 대상으로 이루어지고 있으며 액체암모니아 처리에 관한 연구는 주로 면섬유의 미세구조^{9, 12-14)}나 면직물의 역학적 특성^{15, 16)}에 관하여 이루어져 오고 있다.

한편, 지금까지 면이외의 셀룰로오스계 직물에 대한 액체암모니아 처리에 관한 연구는 거의 이루어지지 않고있는 실정이며, 전보^{17, 18)}에서 저자들은 면섬유 및 면브로드 직물을 액체암모니아, 수산화나트륨 머서화 및 수산화나트륨 머서화후 액체암모니아 처리를 하여 이들의 물성 및 염색 특성들을 구조변화와 관련하여 보고 한 바 있다. 본 연구에서는 면과 같은 화학구조를 가지고 있으나 그 형태와 미세구조는 서로 다른 셀룰로오스계 직물, 즉 레이온, 폴리노직 및 린넨을 대상으로 액체암모니아 처리를 하여 처리전후에 있어서의 미세구조,

Table 1. Characteristic of fabrics used in this study

Fabric	Composition	Weave	Ends (per cm)	Picks (per cm)	Weight (g/m ²)	Thickness (mm)
Rayon	100% rayon	plain	44	30	73	0.12
Polynosic	100% polynosic	plain	29	29	117	0.31
Linen	100% linen	plain	24	22	138	0.25

수분율과 흡수도, 굽힘특성, 방추도 및 염색성에 관하여 검토하였다.

2. 실험방법

2.1 시료 및 시료의 처리

레이온(태피터), 폴리노직 및 린넨(브로드)의 3종류의 셀룰로오스계 직물을 실험용 시료로 하였다. 사용한 시료의 특성은 Table 1에 나타내었다. 이들 시료는 모두 정련백포로서 Nisshinbo에서 현재 가동중인 실용화 장치(Fig. 1)을 사용하여 -33.4℃의 무긴장 상태에서 2초간 짐지 처리하고, 이어 120℃에서 15초간 실린더 건조기에 통과시켜 암모니아를 증발시켰다.

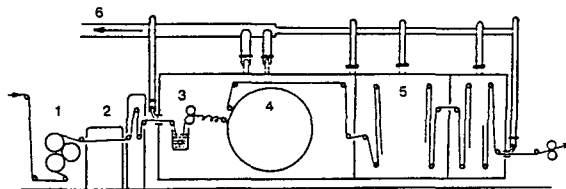


Fig. 1. Equipment for liquid ammonia treatment.

1. Cylinder dryer; 2. air conditioner; 3. padder; 4. drum dryer; 5. steamer; 6. recovery range.

2.2 결정구조의 조사

시료의 결정구조는 Ni-filter로서 단색화한 CuK α 선을 사용하여 X-ray Diffractometer (Rigaku III-D MAX, Japan)에 의해 분말반사법으로 측정하였다. 결정화도(degree of crystallinity)와 겉보기 미결정의 크기(crystallite size)는 각각 분리된 반사면의 X선 회절강도 곡선으로부터 아래식과 같이 전체 적분강도에 대한 결정회절의 적분강도

의 비와 각 결정에 대한 (002)면의 회절반가폭을 이용한 Scherrer의 식을 사용하여 계산하였다.

$$DC = \frac{100I_c}{I_c + I_a}$$

여기서 DC : 결정화도

I_c : 결정영역에 대한 회절적분강도

I_a : $2\theta = 18^\circ$ 를 기준으로한 비결정영역에 의한 회절적분강도

$$T = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

여기서 T : 미결정의 크기(\AA)

β : (002)면의 회절반가폭

θ : (002)면의 Bragg각

K : Scherrer 상수(0.9)

λ : CuK α 의 파장 1.54(\AA)

2.3 수분율 및 흡수도 측정

중류수가 들어있는 비이커에 미처리 및 처리시료를 충분히 적신후 진공건조기(20℃)에서 하루동안 섬유내의 공기를 뺀 후 원심분리기로 3000 rpm에서 20분간 탈수한 직후의 중량(W)을 측정하였다. 이어 예비건조(70℃, 1시간)한 다음 황산 수용액이 들어있는 데시케이터(20℃, 65% RH)에 시료를 넣어 24시간 방치한 후 흡습중량(W_1)을 측정하였다. 절건중량(W_0)은 건조기에서 절건(105℃, 2시간)한 시료를 염화칼슘 및 오산화인이 들어있는 데시케이터에 넣어 48시간 방치한 후 측정하였다. 이들 값으로부터 다음식에 의해 수분율 및 흡수도를 구하였다.

$$\text{수분율} = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \times 100(\%)$$

$$\text{흡수도} = \frac{W - W_0}{W_0} \times 100(\%)$$

여기서, W : 원심탈수 직후의 중량(g)
 W₁ : 흡습중량(g)
 W₀ : 절건중량(g)

2.4 굽힘특성

미처리 및 처리시료에 대하여 태의 평가에 관한 역학특성중 굽힘특성, 즉 bending rigidity 및 bending hysteresis를 직물의 유연성을 평가하는 척도로 삼아 Kawabata에 의하여 제안된 KES-F system의 계측장치로부터 구하였다.

2.5 인장강도

Autograph S-100(Shimazu사제, 일본) 인장시험기를 이용하여 labelled strip법에 의해 인장속도 100mm/min으로 인장강도를 측정하였다.

2.6 방추도 측정

경사 및 위사 방향으로 각각 10매씩 취한 시료(1.5×4cm)를 몬산토형 방추도 시험기를 사용하여 개각도를 측정하였다. 방추도는 얻어진 개각도로부터 다음식에 의하여 경사, 위사 각각 10회의 평균치로 나타내었다.

$$\text{방추도} = \frac{\theta}{180} \times 100$$

여기서, θ : 개각도

2.7 염료 및 염색조건

미처리 및 처리직물의 염색실험에 사용한 염료는 2종류의 직접염료 C.I.Direct Red 2 및 Blue 1으로서 모두 특급시약(Tokyo Kasei, Japan)을 그대로 사용하였다. 이들 염료의 구조식과 25% 피리딘 수용액중에서의 분자흡광계수 ε 및 최대흡수파장 λ_{max}는 전보¹⁸⁾와 같다. 염색속도 실험은 전해질로서 NaCl 5×10⁻²mol/l를 첨가하여 염료농도 2×10⁻⁴mol/l의 염욕에서 욱비 1 : 500, 온도 60℃에서 소정시간 염색하였다. 염색후 시료를 25% 피리딘

가열수용액으로 4~5회 반복추출하여 비색정량에 의해 염착량을 구하였다. 평형흡착량은 두 염료 모두 60℃에서 120시간 염색하여 얻어진 염색물로부터 피리딘 추출에 의해 비색정량하였다.

흡착등온선은 초기 염색농도 1×10⁻⁴~10×10⁻⁴mol/l의 범위에서의 염착량 [D]_t와 잔욕의 농도 [D]_s로부터 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 미세구조

미처리 및 액체암모니아 처리한 레이온, 폴리노직 및 린넨 직물의 X선 회절강도곡선을 Fig. 2에 나타내었다. 일반적으로 셀룰로오스는 강알칼리 수용액이나 다른 화학처리에 의해 팽윤되며 때로는 천연 셀룰로오스의 미세특성이 완전하게 파괴된다. 특히 결정구조의 변화에 있어 셀룰로오스 I을 수산화나트륨으로 처리하면 셀룰로오스 II의 결정형태로 변화하며 셀룰로오스 I 또는 II를 유기아민 또는 암모니아로 처리하면 셀룰로오스 III의 결정형태로 변화하게 된다¹⁹⁾.

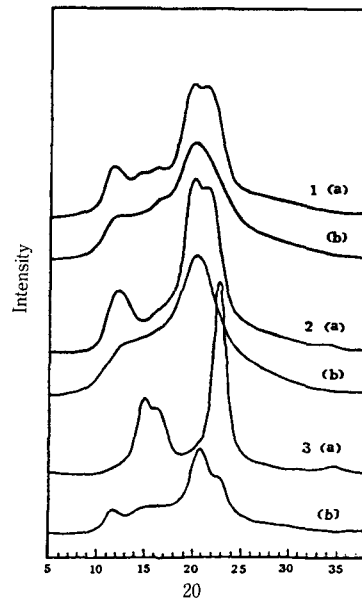


Fig. 2. X-ray diffractogram of cellulosic fabrics treated with liquid ammonia. 1. Rayon ; 2. Polynosic ; 3. Linen. (a) untreated, (b) liquid ammonia.

그림에서 보는바와 같이, 액체암모니아 처리로 인해 처리시료 모두 결정의 회절강도가 감소되었으며 미처리 시료의 결정형태 또한 크게 변화되었다. 즉 레이온과 폴리노직의 경우 미처리 직물의 결정형태인 셀룰로오스 II는 액체암모니아 처리후 셀룰로오스 II의 결정의 회절강도의 감소와 더불어 셀룰로오스 III결정의 회절강도가 증가되었으며, 린넨의 경우 미처리 직물의 결정형태인 셀룰로오스 I 결정이 액체암모니아 처리후 셀룰로오스 I 결정의 회절강도가 현저히 감소되면서 셀룰로오스 III결정의 회절이 증가되어 전보¹⁷⁾에서의 면과 같이 셀룰로오스 I 과 III의 결정이 혼재된 형태를 하고 있다.

X선 회절강도 곡선으로부터 구한 미처리 및 처리시료의 결정격자의 형태와 결정화도 및 미결정의 크기를 Table 2에 나타내었다. 격자형태의 변화를 보면 재생셀룰로오스인 레이온과 폴리노직의 경우는 액체암모니아 처리후 셀룰로오스 II와 III이 혼재된 혼합결정을 이루며, 린넨은 셀룰로오스 I 과 III이 혼재된 혼합결정을 이루고 있다. 따라서 액체암모니아 처리직물 모두 암모니아의 제거후에도 완전히 재결정화되지 못하고 출발물질의 결정형태가 이력으로 여전히 남아있다.

결정화도의 변화는 액체암모니아 처리후 처리 직물 모두 미처리 직물에 비하여 감소하여 셀룰로오스 분자쇄의 배열이 보다 흩어려진 비결정영역의 증대를 시사하고 있다. 처리직물에 따라 결정화도의 변화를 살펴보면 레이온은 미처리 직물의 42.9%에서 34.4%로, 폴리노직은 미처리직물의 54.6%에서 42.7%로 그리고 린넨은 66%에서 43.6%로 감소하였다. 특히 린넨의 경우 세 처리직물중 결정화도 저하폭이 가장 커 상대적인 비결정영역의 증대가 가장 클 것으로 생각된다.

미결정의 크기도 처리시료 모두 저하하여 전보¹⁷⁾에서의 면과 같은 경향을 나타내고 있다.

3.2 수분율과 흡수도

액체암모니아 처리후의 결정구조와 결정화도등의 미세구조 변화와 관련한 반응성을 알아보기위해 Table 3에 미처리 및 처리직물의 수분율과 흡수도의 결과를 나타내었다.

처리직물에 대한 수분율의 변화를 살펴보면, 폴리노직과 린넨의 경우는 미처리 직물에 비하여 다소 증가하여 전보¹⁷⁾에서의 면과 같은 거동을 보이는 반면 레이온은 액체암모니아 처리후 오히려

Table 2. Phase structure, degree of crystallinity, and apparent crystallite size of cellulosic fabrics treated with liquid ammonia

Treatment	Phase	Crystallinity (%)	Crystallite size(Å)		
			I	II	III
Rayon					
Untreated	Cell II	42.9	—	34.1	—
Liquid ammonia	Cell II + III	34.4	—	24.0 ¹⁾	—
Polynosic					
Untreated	Cell II	54.6	—	38.6	—
Liquid ammonia	Cell II + III	42.7	—	17.2 ¹⁾	—
Linen					
Untreated	Cell I	66.0	56.3	—	—
Liquid ammonia	Cell I + III	43.6	50.9	—	39.8

¹⁾ average value of cell II + III at (002) plane.

Cell I : $2\theta = 22.6^\circ$, Cell I + III : (I $2\theta = 22.6^\circ$, III $2\theta = 20.6^\circ$).

Cell II : $2\theta = 21.8^\circ$, Cell II + III : (II $2\theta = 21.8^\circ$, III $2\theta = 21.8^\circ$).

Table 3. Moisture regain and water absorben-
 cy of cellulosic fabrics treated
 with liquid ammonia

Treatment	Moisture regain(%)	Water absorbency(%)
Rayon		
Untreated	12.78	90.96
Liquid ammonia	12.18	88.76
Polynosic		
Untreated	11.21	59.70
Liquid ammonia	11.57	57.83
Linen		
Untreated	6.15	32.84
Liquid ammonia	6.69	29.27

려 미처리 직물보다 감소하였다.

흡수도는 처리직물 모두 미처리 직물에 비하여 감소하여 앞서의 결정화도 변화의 결과와는 다른 경향을 나타내고 있다. 이와같은 현상은 물과 같은 저분자들의 섬유집합체 내로의 침투가 단순히 내부구조의 accessible한 영역의 증대로만은 설명되어질 수 없음을 시사한다.

Rousselle 등²⁰⁾은 면을 수산화나트륨과 액체암모니아로 처리하여 내부구조 변화와 관련해 밀도, 결정화도, 및 비결정화도를 조사하여 액체암모니아 처리직물이 수산화나트륨 처리 직물보다 밀도저하가 크며 비결정화도가 높게 나타났다고 보고하였다.

또한 King 등²¹⁾은 수산화나트륨 머서화 및 액체암모니아 처리한 면의 pore의 구조를 GPC법으로 조사한 결과 수산화나트륨 머서화에 의해서는 내부함수량(internal water content)이 미처리에 비하여 현저히 증대한 반면 액체암모니아 처리에 의해서는 미처리와 비교해 큰 변화가 보여지지 않았으며, 머서화 면섬유는 직경 10Å 크기 정도의 분자에 대한 accessible한 내부체적이 액체암모니아 처리 섬유의 약 2배 정도가 된다고 보고하였으며, Bredereck²²⁾은 액체암모니아 처리면에 대한 초분자적, 형태학적 연구를 통해 액체암모니아 처리후 세공체적은 0.36cm³/g에서 0.26cm³/g으로 감소하였으며 평균세공직경도 36Å에서 24Å으로 저하하였

다고 보고하고 있다.

실제 액체암모니아는 비점이 -33.4°C이며 표면장력은 물의 72에 대하여 33.4dyne/cm로서 점도와 표면장력이 낮아 섬유집합체 내로의 침투가 신속히 일어나고 극히 단시간에 팽윤에 도달하며, 특히 그 팽윤작용은 균일하여 면의 경우는 천연꼬임의 해소를 균등하게 하여 방추도 및 인장강력의 향상을 가져온다.

이와같은 사실을 종합해 볼 때, 액체암모니아 처리시의 구조이완에 따른 현저한 비정화에도 불구하고 처리직물의 낮은 흡수율은 액체암모니아 처리후 새롭게 형성된 비결정영역내의 구조가 물분자의 침투를 용이하게 하지않는 구조로 바뀌었기 때문이라 생각된다. 즉 액체암모니아의 팽윤작용에 의해 셀룰로오스 분자사슬이 재배치되면서 생성된 단위 피브릴 또는 마이크로 피브릴 사이의 공간, 즉 pore의 크기가 미처리 시료에 비하여 보다 작아져 물분자의 이동을 어렵게하기 때문이라 생각된다.

3.3 굽힘특성

액체암모니아 처리후 변화된 결정구조와 결정화도등의 미세구조 변화는 직물의 물리적 성질 및 역학적 성질에도 영향을 미칠것으로 생각된다. 섬유소재의 태는 종종 구매를 결정하는데 중요한 요소로 작용하며 따라서 직물의 태와 관련한 하나의 중요한 역학적 성질로서 굽힘거동의 변화를 조사하였다.

미처리 및 액체암모니아 처리한 레이온, 폴리노직 및 린넨직물의 bending rigidity 및 bending hysteresis의 변화를 Table 4에 나타내었다. 표에서 알 수 있듯이 bending rigidity는 액체암모니아 처리후 세직물 모두 그 값이 증가하여 경직성을 나타내며, 특히 인피섬유인 린넨의 경우 그 값이 현저하게 증가되어 심한 경직성을 나타내었다.

이러한 액체암모니아 처리후의 bending rigidity의 증가경향은 전보¹⁷⁾에서의 면의 경우와는 전혀 다른 현상이다. 즉 면의 경우는 액체암모니아의 신속하고 균일한 팽윤작용으로 면섬유내의 천연꼬임을 비교적 균일하게 감소시키며 면사에 내재된 stress를 해소하고 섬유간의 마찰도 감소시킴으로

Table 4. Bending rigidity and bending hysteresis of cellulosic fabrics treated with liquid ammonia

Treatment	Bending rigidity (gf · cm ² /cm)		Bending hysteresis (gf · cm/cm)	
	warp	weft	warp	weft
<u>Rayon</u>				
Untreated	0.718	0.393	0.350	0.050
Liquid ammonia	0.813	0.423	0.138	0.170
<u>Polynosic</u>				
Untreated	0.888	0.758	0.445	0.288
Liquid ammonia	2.700	1.080	0.990	0.725
<u>Linen</u>				
Untreated	10.530	3.460	2.100	1.440
Liquid ammonia	18.200	2.840	— ¹⁾	1.080

¹⁾ The value impossible to be calculated because the stiffness of specimen was very high.

서 bending rigidity를 감소시킨다.

한편, Warwicker 등²³⁾은 화학구조는 서로 같으나 형태와 미세구조가 다른 면과 저마를 수산화나트륨으로 무긴장 팽윤처리한 경우, 두 직물 사이에서 나타나는 특이한 차이점들이 미세구조에 의한 차이보다는 섬유의 형태에 의한 차이에 의존함을 강조하였다. 즉 저마는 면과는 달리 lateral swelling과 팽윤된 피브릴의 비배향을 억제하는 1차벽을 가지지 않는 간단한 구조로 되어있다. 이와같은 사실을 고려해 볼 때, 본 실험에 사용된 팽윤제와 시료 그 자체에는 차이가 있으나 같은 셀룰로오스계 직물이라는 점과 셀룰로오스의 전처리 팽윤제라는 점에서 보면 액체아모니아 처리후의 증가된 bending rigidity는 셀룰로오스 직물의 결정형태와 결정화도 변화와 같은 미세구조 보다는 외관, 즉 형태변화에 크게 의존하는 것 같다.

또한 굽힘거동에 대한 탄성적 성질을 나타내는 bending hysteresis는 직물의 형태안정성과 관련된 값으로서 처리직물에 따라 살펴보면, 레이온과 폴리노직의 경우 그 값이 미처리 직물에 비하여 높아져 형태안정성의 면에서 불리한 반면, 린넨의 경우는 액체아모니아 처리후 그 값이 미처리 직물에 비하여 낮아져 굽힘에 대한 탄성적 성질이 커져 직물의 변형이 적고 형태안정성도 우수하다고 생각된다.

이와같은 결과는 린넨의 경우 레이온과 폴리노직에 비하여 결정화도의 저하가 현저하며 따라서 보다 작은 pore의 분포가 전체적으로 증대하여 피브릴 단위격자간의 수소결합을 증대시키며 이러한 피브릴간의 수소결합은 면섬유 고유의 레질리언스의 원인으로 수소결합의 증대에 따른 레질리언스의 향상이 형태안정성을 가져오는 것으로 생각된다.

3.4 인장강도 및 방추도

레이온, 폴리노직 및 린넨 직물의 액체아모니아 처리후의 각 직물에 따른 인장강도 및 방추도의 변화를 Table 5에 나타내었다. 먼저 인장강도 변화를 보면 액체아모니아 처리후 그 값이 증가되어 강도향상을 가져온 전보¹⁷⁾에서의 면의 경우와는 달리 처리직물 어느것도 그 값이 미처리 직물과 같거나 약간 저하 하였다. Warwicker 등²³⁾은 면, 저마 및 아마섬유를 수산화나트륨으로 무긴장 머서화하여 강도변화를 조사한 결과 면은 결정격자 변화와 결정화도의 저하에도 불구하고 강도가 향상되었으나 저마와 아마는 강도가 저하되었다고 보고 하였다. 이것을 본 실험과 관련하여 생각해 보면 액체아모니아 역시 셀룰로오스에 대한 전처리 팽윤제로서 그 팽윤작용에 의해 결정격자와 결정화도등의 미세구조의 변화를 가져오나 면이외의

다른 셀룰로오스 직물에 대한 강도향상의 효과는 없으며, 이와같은 차이점들은 결정구조, 결정화도 등의 미세구조 변화보다는 형태적인 요인들의 기여가 큰 것으로 생각된다.

Table 5. Tensile strength, shrinkage and wrinkle recovery for cellulosic fabrics treated with liquid ammonia

Treatment	Tensile strength (kg)	Wrinkle recovery (% , warp/weft)
Rayon		
Untreated	16.0	39/55
Liquid ammonia	16.1	37/41
Polynosic		
Untreated	33.3	59/50
Liquid ammonia	32.7	45/46
Linen		
Untreated	47.6	23/23
Liquid ammonia	47.2	36/34

또한 방추도의 변화를 보면 재생셀룰로오스 직물인 레이온과 폴리노직의 경우 그 구김회복각이 미처리 직물에 비하여 감소함으로써 방추성이 저하하는 반면, 린넨의 경우는 액체암모니아 처리후 미처리에 비하여 그 개각도가 현저히 증가하여 방추성이 향상되었다. 이와같은 린넨직물에서의 방추성 향상은 앞서의 bending hysteresis에서 보여진 것과같이 액체암모니아 처리에 의해 보다 작은 pore의 수가 많아지므로서 피브릴간의 회합이 높아져 레질리언스의 증가가 방추성 향상에 영향을 주었다고 생각된다.

3.5 염색속도

액체암모니아 처리한 레이온, 폴리노직 및 린넨 직물을 C.I. Direct Red 2로 염색한 염색속도곡선을 Fig. 3에 나타내었다. 린넨의 비교적 낮은 염착량은 높은 결정화도를 가진 구조때문으로 생각된다. 처리직물에 따라 염색속도를 비교해 보면, 레이온만이 액체암모니아 처리후 약간 증가되었을뿐 폴리노직과 린넨은 오히려 염색속도가 감소하였다. 즉 액

체암모니아 처리후 세 직물 모두 상당히 비정화가 되었음에도 불구하고 염색속도는 그다지 증가하지 않았다. 이와같은 거동들은 액체암모니아 처리후 염색과 관련해 내부체적이 변화되었음을 시사하며, 액체암모니아 처리후 미처리에 비하여 염색속도의 증가를 나타낸 전보¹⁸⁾의 면의 염색특성과 관련하여 생각해 보면, 레이온, 폴리노직, 및 린넨은 액체암모니아의 팽윤작용으로 인하여 결정화도의 저하에 따라 상대적으로 비결정영역은 증대되었으나 이러한 비결정영역내의 구조가 면에 비하여 염료와 같은 화합물의 침투를 보다 용이하게 하지않도록 되어 있다고 생각된다. 즉 액체암모니아 처리후 생성된 pore의 크기가 면에 비하여 훨씬 작아졌으며 또한 이러한 작은 pore의 분포가 미처리 시료보다 전체적으로 증가되어 염료의 확산을 어렵게 한다고 생각된다.

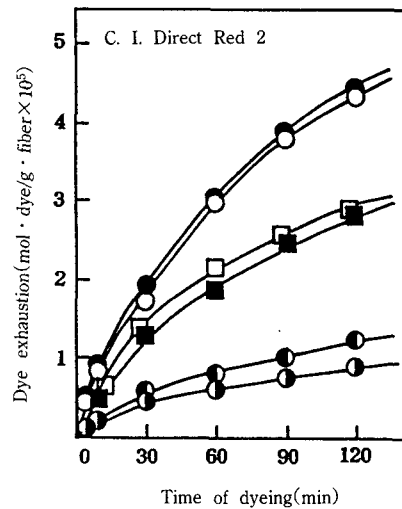


Fig. 3. Relationship between time of dyeing and dye adsorption of cellululosic fabrics treated with liquid ammonia. Dyeing was carried out with C.I. Direct Red 2 at 60°C. Rayon : untreated(○), liquid ammonia(●); polynosic : untreated(□), liquid ammonia(■); linen : untreated(◐), liquid ammonia(◑).

Fig. 4는 Blue 1의 염색속도 곡선을 나타낸 것

이다. 그림에서 알 수 있듯이 각 처리직물에 따른 염착량 그 자체에는 약간 차이가 있으나 액체암모니아 처리 전후의 거동은 앞서의 Red 2와 거의 같은 경향을 나타내고 있다.

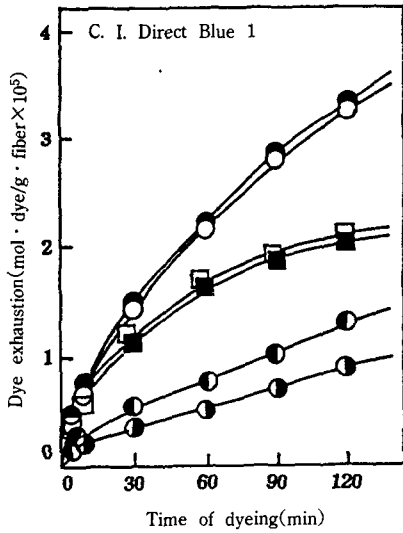


Fig. 4. Relationship between time of dyeing and dye adsorption of cellulosic fabrics treated with liquid ammonia. Dyeing was carried out with C. I. Direct Blue 1 at 60°C (for key see Fig. 3).

다음은 염색속도와 관련한 $t^{1/2}$ 와 C_t/C_{∞} 와의 관계를 나타낸 것으로 Fig. 5는 미처리 및 액체암모니아 처리직물의 C. I. Direct Red 2로 염색한 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 염색초기에 있어서는 처리직물 모두 직선관계를 나타내고 있으며, 겉보기 확산계수에 상당하는 직선의 기울기는 레이온의 경우 미처리 직물의 직선의 기울기와 거의 평형상태에 놓여 있으며, 폴리노직과 린넨은 미처리 직물에 비하여 기울기가 낮아 직물내부로의 염료의 확산이 어려움을 시사하며, 특히 린넨의 경우 기울기의 감소가 커 염색초기의 확산이 세 처리직물중 가장 어렵다고 생각된다. Fig. 6은 Blue 1에 대한 결과를 나타낸 것으로서 앞서의 Red 2와 같은 경향을 나타낸다.

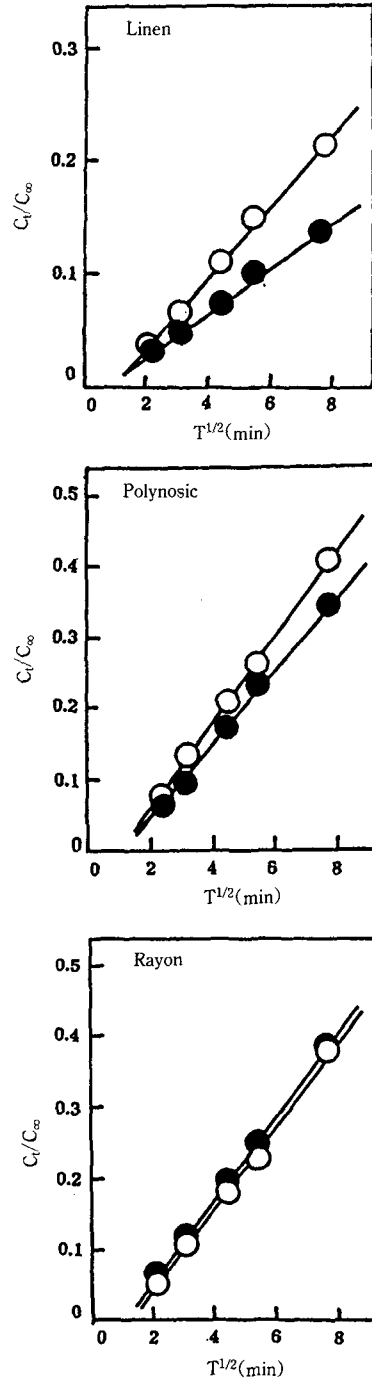


Fig. 5. Relationship between $t^{1/2}$ and C_t/C_{∞} of C.I. Direct Red 2 for cellulosic fabrics treated with liquid ammonia. Untreated(○); liquid ammonia(●).

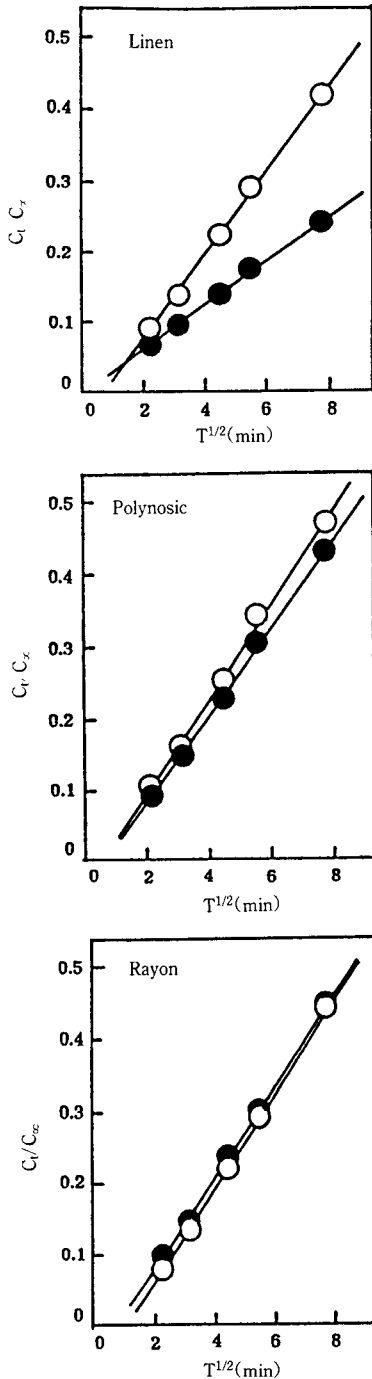


Fig. 6. Relationship between $t^{1/2}$ and C_t/C_∞ of C.I. Direct Blue 1 for cellulosic fabrics treated with liquid ammonia (for key see Fig. 5).

또한 처리면의 염색속도와 관련하여 C. I. Direct 2 및 Blue 1에 대한 반염시간을 Table 6에 나타내었다. 처리직물에 따라 반염시간의 변화를 살펴보면, 레이온의 경우는 액체암모니아 처리후 반염시간이 짧아졌으며 폴리노직과 린넨의 경우는 액체암모니아 처리후 미처리 직물보다 두 염료 모두 반염시간이 길어져 앞서의 염색속도 곡선인 Fig. 3과 Fig. 4의 결과와 일치하고 있다.

Table 6. Time of half-dyeing of C. I. Direct dyes for cellulosic fabrics treated with liquid ammonia

Treatment	Time of half-dyeing, $t_{1/2}$ (min)	
	C.I. Direct dyes	
	Red 2	Blue 1
<u>Rayon</u>		
Untreated	102	75
Liquid ammonia	97	75
<u>Polynosic</u>		
Untreated	91	65
Liquid ammonia	112	78
<u>Linen</u>		
Untreated	275	82
Liquid ammonia	682	251

3.6 염색평형

염료가 확산하기 위한 pore의 크기와 염색에 있어 전체 염착좌석의 수는 염색특성에 중요한 역할을 하며 따라서 염색거동을 예측하기 위해서는 염색 속도 뿐만아니라 염색평형을 조사할 필요가 있다. Fig. 7은 액체암모니아 처리한 레이온, 폴리노직 및 린넨 직물의 C. I. Direct Red 2의 흡착등온선을 나타낸 것이다.

레이온은 액체암모니아 처리후 겔보기 확산계수와 염색속도의 증가와 함께 평형염착량도 증대되었으며 폴리노직과 린넨의 경우는 겔보기 확산계수와 염색속도는 미처리 직물보다 다소 감소하였으나 그림에서 보는 바와같이 등온흡착에서 $[D]_t$ 는 액체암모니아 처리후 미처리에 비하여 증가하였다. 이러한 결과로부터 액체암모니아 처리에 의해 결

정화도는 감소하였으나 결정의 입자가 세분화되어 염색속도가 늦어진 것이라 생각된다. Fig. 8은 C.I. Direct Blue 1으로 염색한 경우의 흡착등온선을 나타낸 것으로서 그 경향은 앞서의 Fig. 7과 같은 경향을 나타내고 있다.

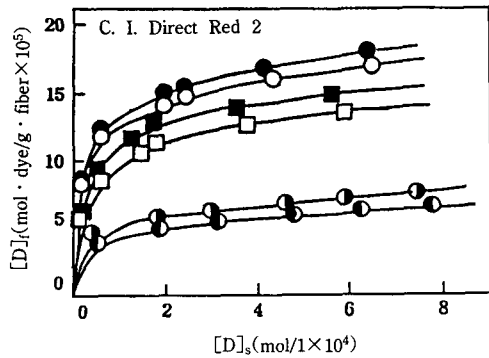


Fig. 7. Relationship between $[D]_s$ and $[D]_f$ of C. I. Direct Red 2 for cellulosic fabrics treated with liquid ammonia (for key see Fig. 1).

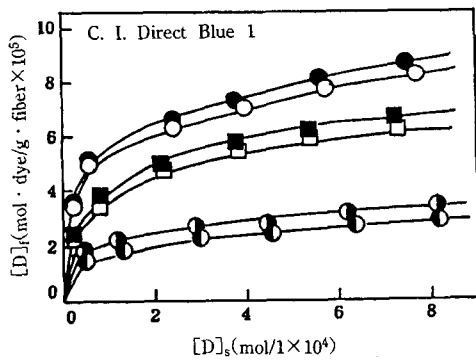


Fig. 8. Relationship between $[D]_s$ and $[D]_f$ of C. I. Direct Blue 1 for cellulosic fabrics treated with liquid ammonia (for key see Fig. 3)

다음은 처리시료에 대한 Direct Red 2 및 Blue 1의 흡착등온선으로부터 이들의 값($[D]_f$, $[D]_s$)에 각각 대수를 취하여 플롯한 결과를 각각 Fig. 9와 Fig. 10에 나타내었다. 두 염료 어느것도 미처리 및 액체암모니아 처리직물 모두 직선관계를 나타내며 모두 Freundlich 흡착등온식의 관계를 잘

나타내고 있다. 각 농도에 대한 평형흡착량의 크기를 정성적으로 친화성의 척도라 생각하면 처리시료 모두 미처리에 비해 그 값이 증가된 것으로 보아 친화력이 증대되어 그 결과 염색성이 향상됨을 시사하고 있다. 이러한 친화력의 증대는 3종류의 시료 모두 액체암모니아 처리에 의해 내부체적의 변화에 기인한 것이라 생각되어진다.

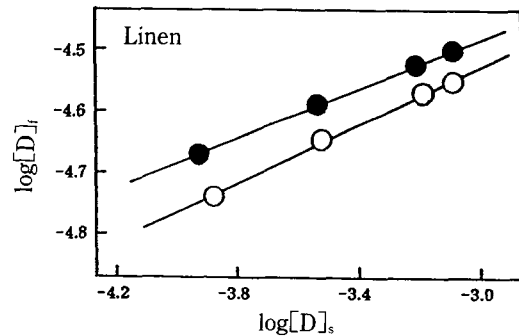
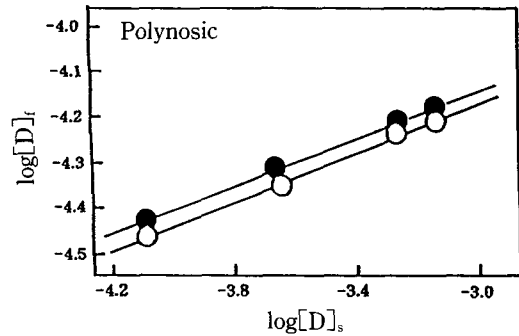
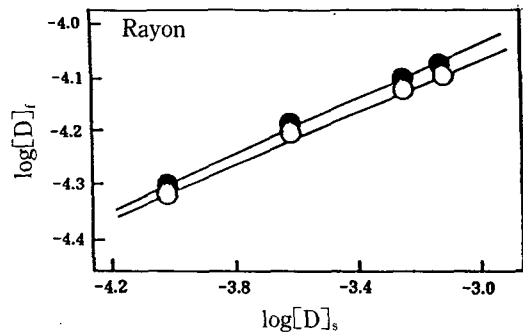


Fig. 9. Relationship between $\log [D]_s$ and $\log [D]_f$ of C. I. Direct Red 2 for cellulosic fabrics treated with liquid ammonia (for key see Fig. 5).

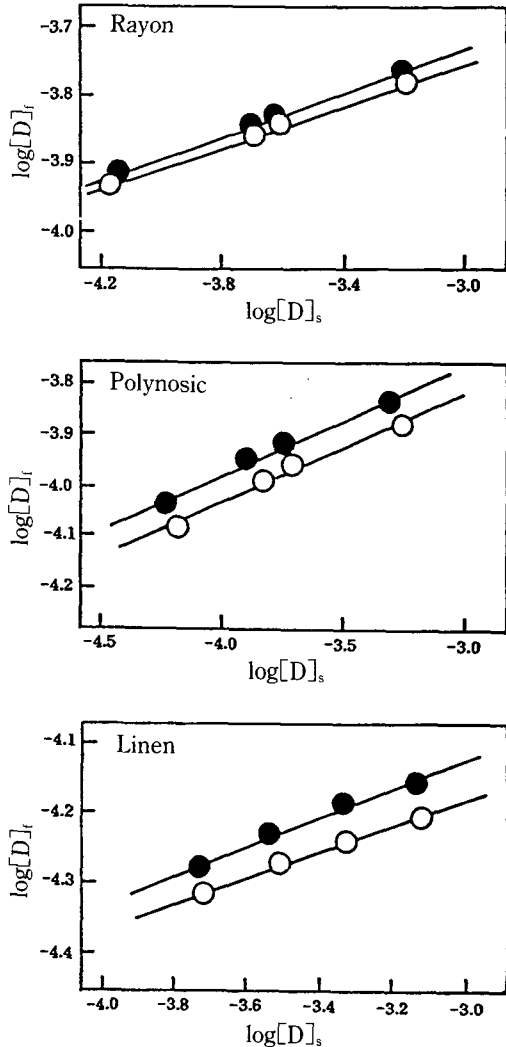


Fig. 10. Relationship between $\log [D]_s$ and $\log [D]_r$ of C. I. Direct Blue 1 for cellulosic fabrics treated with liquid ammonia (for key see Fig. 5).

4. 결 론

레이온, 폴리노직 및 린넨 직물을 현재 일본의 Nisshinbo에서 가동중인 실용화 장치를 이용하여 무긴장 하에서 액체암모니아 처리를 하였다. 처리 직물의 미세구조 및 물성을 직물의 종류에 따라 살펴보았으며, 염색성은 두종류의 직접염료를 사

용하여 염색속도, 반염시간, 그리고 염색평형 면에서 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 레이온, 폴리노직 및 린넨은 액체암모니아 처리후 결정격자의 형태에 큰 전이를 가져왔으며 결정화도 또한 세직물 모두 감소하였다. 폴리노직과 레이온은 셀룰로오스 II와 III이 혼재된 구조를 가지며 린넨은 셀룰로오스 I과 II의 결정이 혼재된 구조를 가진다.

2. 수분율은 폴리노직과 린넨의 경우는 미처리 직물에 비하여 다소 증가하였으며 레이온은 약간 감소하였다. 한편 흡수도는 처리직물 모두 미처리에 비하여 감소하여 결정화도의 결과와는 다른 경향을 나타내었다.

3. Bending rigidity는 액체암모니아 처리후 세 직물 모두 그 값이 증가되어 경직성을 나타내며 bending hysteresis는 레이온과 폴리노직의 경우 액체암모니아 처리후 그 값이 증가되어 형태안정성이 나쁜 반면 린넨은 그 값이 감소되어 형태안정성이 향상된다. 따라서 액체암모니아 처리가 세 직물의 굽힘특성에 있어 불리하게 작용하는 것으로 나타났다.

4. 레이온은 액체암모니아 처리후 겔보기 확산 계수와 염색속도의 증가와 함께 평형염착량도 증가되었으며 폴리노직과 린넨은 겔보기 확산계수와 염색속도는 미처리 직물보다 다소 감소되었으나 평형염착량은 증가되었다. 반염시간은 염료에 따라 다소간의 차이는 있으나 액체암모니아 처리후 반염시간이 길어졌다.

참 고 문 헌

1. C. J. Gogek, W. F. Olds, E. I. Valko, and E. S. Sha, *Text. Res. J.*, 39, 543(1969).
2. M. Raheel, *Text. Res. J.*, 53, 557(1983).
3. K. Hess and C. Trogus, *Ber.*, 68B, 1986(1935).
4. A. J. Barry, F. C. Peterson, and A. J. King, *J. Amer. Chem. Sci.*, 58, 333(1936).
5. G. L. Klark, and E. A. Parker, *J. Phys. Chem.*, 41, 777(1937).
6. I. G., *Brit. Patent*, 374, 791
7. K. Hess and J. Gundermann, *Ber. Dtsch.*

- Chem. Ges.*, **70**, 1788(1937).
8. J. O. Warwicker, *Cotton Cellulose Chem. Tech.*, **6**, 85(1972).
 9. M. Lewin and L. G. Roldan, *J. Polym. Sci. Part C*, **36**, 213(1971).
 10. B. P. Sharples, *Brit. Patent*, 750, 088.
 11. T. A. Calamari, S. P. Schrieber, A. S. Cooper, and W. A. Reeves, *Text. Chem. Color.*, **3**, 234(1971).
 12. K. Bredereck, *Melliand Textilb.*, **60**, 1027(1979).
 13. K. Bredereck, *Textilveredlung*, **13**, 498(1978).
 14. K. Bredereck and R. Beckmann, *Melliand Textilb.*, **59**, 137(1991).
 15. S. N. Pandey and P. Nair, *Text. Res. J.*, **45**, 648(1975).
 16. M. L. Nelson, C. B. Hassenboehlwe, JR., F. R. Andrews, and A. R. Markezich, *Text. Res. J.*, **46**, 872(1976).
 17. 배소영, 이문철, 김홍성, 이영희, 김경환, *본지*, **6**, 151(1994).
 18. 배소영, 이문철, 김홍성, 이영희, 김경환, *본지*, **6**, 191(1994).
 19. H. F. Mark. "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 3", Jone Wiley & Sons, pp. 101-102(1985).
 20. M. A. Rousselle and M. L. Nelson, *Text. Res. J.*, **46**, 648(1976).
 21. N. R. Bertoriere and W. D. King, *Text. Res. J.*, **59**, 114(1989).
 22. K. Bredereck and A. Bluher, *Melliand Textilb.*, **6**, 446(1991).
 23. J. O. Warwicker, *J. Polym. Sci. Part A-2*, **4**, 571(1966).