

<研究論文(學術)>

셀룰로오스 재생 인조섬유의 화학개질에 관한 연구

이문철 · 이명선

부산대학교 공과대학 섬유공학과
(1999년 1월 29일 접수)

Chemical Modifications of Regenerated Cellulose Fiber

Mun Cheul Lee and Myung Sun Lee

Department of Textile Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea
(Received January 29, 1999)

Abstract— In this paper, a new regenerated cellulosic fiber, “Tencel” was treated with cellulase enzyme. Also Tencel fabrics were pretreated with NaOH and dyed with various reactive dyes, and subsequently finished with DMDHEU.

ΔE^*_{ab} value was calculated by measuring color difference before and after wet abrasion test to rubbing. The fibrillation propensity was estimated on Tencel by means of weight loss, ΔE^*_{ab} value, and SEM observation.

Weight loss of NaOH pretreated Tencel fabric is more lower than that of original fabric. The cellulase treatment decreased tensile strength but improved wet abrasion strength, wrinkle recovery, and bending properties.

Tendency of fibrillation for Tencel fabric was reduced by NaOH-pretreatment, dyeing with multifunctional reactive dyes, and afterfinishing by DMDHEU.

1. 서 론

새로운 재생섬유로서 주목받고 있는 텐셀은 아민 옥사이드계 용제방사법에 의해 제조된 정제 셀룰로오스로서 습윤강력이 높으며 세탁 형태안정성이 특히 우수하다. 그러나 텐셀은 물 속에서 극도로 딱딱해지며 직물과 직물의 마찰에 의하여 피브릴이 발생하여 염색, 가공공정에서 문제가 되므로, 이를 해결하기 위해 셀룰라아제 효소처리가 일반적으로 실시되고 있다^{1~3)}. 효소처리에 의해서 직물표면에

발생한 보풀과 피브릴은 깨끗이 제거되며, 특히 비빔·두들김 등의 물리적 타격을 가하여 다량의 피브릴을 발생시킨 후 효소처리를 하게 되면 텐셀의 독특한 특성인 피치감·볼륨감·스웨드감·드레이프성 등을 부여하여 텐셀의 상품가치를 높일 뿐만 아니라, 이후의 공정에서 더 이상의 피브릴이 발생하지 않게 된다⁴⁾. 그러나 텐셀의 피브릴화 가공에 있어서 피브릴화 발현을 일본 등에서는 장점으로 보는 반면^{1~3)}, 서구 유럽 쪽에서는 피브릴화 경향을 단점으로 보아 이를 적극적으로 제어하려는 연구^{12,13)}가 이루어

져 왔다.

습윤상태에서 텐셀은 기계적 마찰로 인하여 피브릴이 발생하게 되는데, 이의 원인으로는 섬유의 비결정영역에 물이 침투하여 피브릴간의 수소결합이 파괴되기 때문인 것으로 알려져 있다¹³⁾. 따라서 수소결합을 약화시키는 물분자의 침투를 어렵게 하여 피브릴 발생을 억제시키는 한 방법으로서 피브릴간의 가교결합을 형성시키는 시도가 활발히 진행되고 있다^{12,13)}.

이러한 양립적인 두 견해로부터 텐셀의 효소처리에 의해 보풀제거와 펠링방지, 드레이프성을 비롯한 태의 향상^{5,6)}, 효소처리에 의한 섬유 단면 및 미세구조의 변화⁷⁾, 알칼리 처리에 의한 수축률과 피브릴화 경향⁸⁾, 섬유구조와 피브릴 발생 인자⁹⁾, 염료구조와 피브릴화¹⁰⁾, 피브릴화 평가 방법^{3,11,12)} 등 많은 연구가 이루어져 왔다.

저자 등은 전보¹⁴⁾에서 정련 텐셀 및 시판 텐셀을 수산화나트륨, 액체암모니아, 수산화나트륨/액체암모니아로 전처리 및 효소 처리하여 그 결정구조 및 직접염료의 염색성을 검토한 결과 정련 텐셀과 시판 텐셀 모두 전처리로 인하여 결정화도가 감소하고 염색속도는 증가하였으며, 또한 인장강도는 정련 텐셀의 경우 액체암모니아 및 수산화나트륨/액체암모니아 처리로 증가한데 비하여 시판 텐셀은 가공특성이 정련 텐셀에 비하여 상당히 낮음을 보고하였다.

본 연구에서는 텐셀의 효소처리에 의한 물성 변화, 반응기의 수와 종류가 반응성염료 염색물의 피브릴화에 미치는 영향을 조사하였으며, NaOH 전처리 및 DMDHEU 가교제 처리에 의해 화학개질된 텐셀의 피브릴화 억제 효과를 습윤마찰에 의한 색차 및 SEM에 의한 표면관찰로부터 검토하였다.

2. 실험

2.1 시 료

시료는 (주)대농의 100% 텐셀 직물(2/1 능직, 경·위사 52올/cm·29올/cm)을 사용하여 pH 6.5(아세트산)에서 60°C, 40분간 효소 호발 후 정련하였다.

셀룰라아제 처리 및 습윤 상태에서의 거동을 다른

셀룰로오스계 직물과 비교 평가하기 위해서 텐셀 브로드(100% 평직), 시판 텐셀(100% 평직), 시판 텐셀에 액체암모니아 처리한 것, 머서화 면(100%, 2/2 능직, 경·위사 48올/cm·22올/cm, 무게 260 g/cm², 두께 0.42mm), 면 브로드(100%, 1/1 평직, 경·위사 55올/cm·26올/cm, 무게 120g/cm², 두께 0.22mm) 및 폴리노직(100%, 1/1 평직, 경·위사 29올/cm·29올/cm, 무게 117g/cm², 두께 0.31mm) 을 사용하였다.

2.2 염 료

반응기의 종류와 수가 다른 7종의 반응성염료 Apolozol Brill. Blue R(C.I. Reactive Blue 19, VS계, 태흥산업), Apolozol Black B(C.I. Reactive Black 5, VS/VSc계, 태흥산업), Apollocion Blue H-EGN(C.I. Reactive Blue 198, MCT/MCT계, 태흥산업), Apolofix Navy Blue SF-B(Unknown, VS/MCT계, 태흥산업, 이하 Blue SF-B라 약함), Sumifix Supra Blue BRF(C.I. Reactive Blue 221, VS/MCT계, Sumitomo Chemical Co., Japan), Cibacron Blue C-R(Unknown, VS/MFT계, Ciba Co., Swiss, 이하 Blue C-R이라 약함) 및 Cibacron Red C-2G(Unknown, VS/VSc/MFT계, Ciba Co., Swiss, 이하 Red C-2G라 약함)를 사용하였다.

2.3 NaOH 전처리

텐셀의 전처리는 20, 50 및 80°C의 온도에서 NaOH 농도 5% 및 10%에서 10분간 무긴장 상태로 처리하여 1%의 아세트산으로 중화 후 수세·건조하였다.

2.4 효소처리

셀룰라아제(Cellusoft Plus L, Novo Nordisk Co.) 효소를 이용하여 정련 텐셀, 반응성염료로 염색한 텐셀을 pH 5.5로 조정된 완충용액(KH₂PO₄ 0.1mol/l, Na₂HPO₄ 0.1mol/l)에서 농도 10g/l, 육비 100 : 1, 50°C에서 24시간 처리 후 효소 활성 억제를 위해 pH 10의 탄산나트륨 수용액으로 80°C에서 10분간 실험 처리하였다.

2.5 염 색

염료농도 1, 3 및 5% o.w.f., 황산나트륨 50g/l,

MCT(monochlorotriazine)계인 Blue 198(80°C)을 제외하고 반응성염료에 의한 염색은 60°C에서 항온법으로 하였다. 30분간 염료와 중성염을 시료에 흡진시킨 후 탄산나트륨을 첨가하여 60분간 고착 염색하였다. 알칼리 첨가량은 염료의 반응기의 종류의 특성에 따라서 조절하였다. 고착 염색 후 80°C에서 10분간 소평제(Snopol SR-1440, 대영화학제)로 처리후 수세, 건조하였다.

2.6 DMDHEU 처리

정련 텐셀 및 반응염색물을 20, 40 및 60g/l의 DM-DHEU(dimethyloldihydroxy-ethyleneurea) 수지로 처리하였다. 촉매는 수지농도에 대하여 30% MgCl₂를 사용하여, 2dip-2nip법으로 처리한 후 80%의 wet pick-up율로 고정하여 80°C에서 예비 건조한 후 150°C에서 큐어링하였다.

2.7 측 색

D₆₅광원, 10°시야에서 분광측색계(Macbeth Color Eye 3100, USA)를 이용하여 염색 후 셀룰라아제 처리하여 겔보기 색농도(K/S)를 측정하였으며, 습윤 상태에서 텐셀의 피브릴화 정도를 평가하기 위해서 습윤 마찰 전후의 측색으로부터 색차(ΔE*_{ab})를 구하였다.

$$\Delta E^*_{ab} = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (1)$$

2.8 감량율 측정

셀룰라아제에 의한 감량율은 처리 전후의 시료의 무게 변화로부터 구하였다.

$$\text{감량율} = \frac{W_0 - W}{W_0} \times 100(\%) \quad (2)$$

여기서, W₀: 처리 전의 시료 무게 (g)

W: 처리 후의 시료 무게 (g)

2.9 수분율 및 흡수도 측정

정련 텐셀, 셀룰라아제 처리, NaOH 처리 및 DM-DHEU 처리한 텐셀의 수분율 및 흡수도를 측정

하였다¹⁵⁾.

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

$$\text{흡수도} = \frac{W - W_0}{W_0} \times 100(\%) \quad (3)$$

여기서, W: 원심탈수 직후의 무게 (g)

W_i: 흡습 무게 (g)

W₀: 건조 무게 (g)

2.10 굽힘특성

정련 텐셀, NaOH 처리 및 셀룰라아제 처리한 텐셀에 대하여 KES-F 시스템(Kato Tech. Co., Japan)의 계측장치를 이용하여 굽힘강성 및 굽힘히스테리시스를 측정하였다.

2.11 방추도

정련 텐셀 및 셀룰라아제 처리한 시료의 경·위사 방향으로 각각 10매씩 취한 시료(1.5×4cm)를 문산도법 구김회복 측정기(Yasuda Seiki Co., Japan)로 개각도를 측정하여 그 평균치로부터 방추도를 평가하였다.

2.12 인장강도 및 신도

정련 텐셀, 셀룰라아제 처리한 텐셀(인장속도 100 mm/min) 및 DMDHEU 처리한 텐셀(300mm/min)에 대하여 인장강도 시험기(Instron 3369, USA)를 이용하여 래블스트립법으로 측정하였다.

2.13 습마모강도 측정

정련 텐셀 및 셀룰라아제 처리한 시료에 대하여 KS K 0546에 준하여 공기압 4 psi, 하중 1 lb, 마모자 600w의 조건으로 시료 위에 증류수를 약 10ml 떨어뜨린 후 습마모강도를 측정하였다.

2.14 습윤마찰견뢰도 시험

텐셀의 습윤 상태에서의 피브릴화 정도를 정성적으로 평가하기 위하여 학진형 염색마찰견뢰도 시험

기(Yasuda Seiki Co., Ltd., Japan)를 이용하여 습윤마찰견뢰도를 시험하였다. 반응성염료 염색물, 염색 후 셀룰라아제, NaOH 전처리한 반응염색물 및 DMDHEU 가교처리한 시료를 3일간 증류수에 침지한 후 100% pick-up하여 100회 마찰을 부여하였다.

2.15 SEM 관찰

정련 텐셀, NaOH 전처리한 텐셀, 염색 후 셀룰라아제 처리 및 염색 후 DMDHEU처리한 직물을 stainless pot에 ball 10개와 증류수를 넣고 50°C에서 12시간 shaking test한 후 피브릴 발생정도를 알아보기 위해서 섬유 표면형태를 주사형 전자현미경(SEM Hitachi S-4200, Japan)으로 관찰(×1000)하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 수분율 및 흡수도

정련 텐셀, 셀룰라아제 처리, NaOH 처리 및 NaOH 처리 후 셀룰라아제 처리한 텐셀의 수분율과 흡수도를 Table 1에 나타내었다. 일반적으로 수분율과 흡수도는 셀룰로오스계 섬유의 비결정 영역의 pore 크기 및 양을 평가하는 정성적 척도이다. 표에서 보는 바와 같이 NaOH 전처리 및 효소처리에 의해 수분율은 미처리 시료와 거의 변화가 없으며 흡수도의 경우 셀룰라아제 처리 시료는 미처리 시료에 비해 비슷한 값을 보이고 있으나 NaOH 처리에 의해서는 흡수도가 증가하여 염색성 등에 영향을 미치리라 생각된다. 또한 NaOH 처리 후 셀룰라아제로 처리한 텐셀의 경우 NaOH 처리에 비해 그 값이 감소하였으나, 정련 텐셀과 비슷한 값을 나타냈다. 면의 경우¹⁶⁾에는 셀룰라아제 처리에 의해 수분율과 흡수도가 감소한 반면, 텐셀은 셀룰라아제 처리에 의해 감소하지 않는 것은 셀룰라아제에 의해 섬유 표면의 피브릴이 우선적으로 제거된 후에 섬유 표면의 덜 배향된 부분의 가수분해가 일어나며, 24시간의 장시간 처리에 의해서도 물분자나 염료분자의 접근 가능한 영역의 침해가 그다지 크지 않은데 기인하는 것으로 생각되지만 이에 대해서는 추후 연구가 필요하다.

3.2 효소처리에 의한 물성 변화

Fig. 1은 정련 텐셀, NaOH 10분 처리, 그리고 셀룰라아제 4시간 및 20시간 처리한 텐셀의 굽힘특성을, 그리고 Table 2는 2~40시간 효소처리한 경우의 경·위사 방향의 굽힘특성을 나타낸 것으로 굽힘강성을 살펴보면 NaOH 처리에 의해 그 값이 증가하여 강직성을 나타내며, NaOH 처리 시간이 길어짐에 따라서 경직성이 증가함을 알 수 있다. 셀룰라아제 처리한 경우 2시간의 처리에서는 그 값이 증가하였으나, 처리 시간이 길어짐에 따라서 그 값이 감소하여 유연성을 나타내었다. 굽힘거동에 대한 탄성적 성질을 나타내는 굽힘 히스테리시스는 NaOH 처리에 의해서 다소 증가하였으나, 셀룰라아제 처리의 경우 처리 시간이 길어짐에 따라 그 값이 감소하여 굽힘에 대한 탄성적 성질이 커져 직물의 형태변형이 적을 것으로 생각된다.

Table 1. Moisture regain and water absorbency of treated Tencel fabrics

Treatment	Moisture regain (%)	Water absorbency (%)
Untreated	11.14	41.50
Cellulase	10.82	41.82
NaOH	10.89	47.91
NaOH/cellulase	10.70	41.24

Table 2. Bending Properties for Tencel fabrics treated with NaOH and cellulase

Treatment	Bending rigidity (gf·cm ² /cm)		Bending hysteresis (gf·cm/cm)	
	Warp	Weft	Warp	Weft
Untreated	0.105	0.063	0.070	0.050
NaOH-pretreated				
10min	0.110	0.103	0.090	0.058
60min	0.138	0.100	0.070	0.063
Cellulase				
2hr	0.148	0.100	0.110	0.090
4hr	0.088	0.065	0.043	0.038
10hr	0.073	0.030	0.040	0.028
20hr	0.068	0.050	0.025	0.035
40hr	0.053	0.033	0.023	0.018

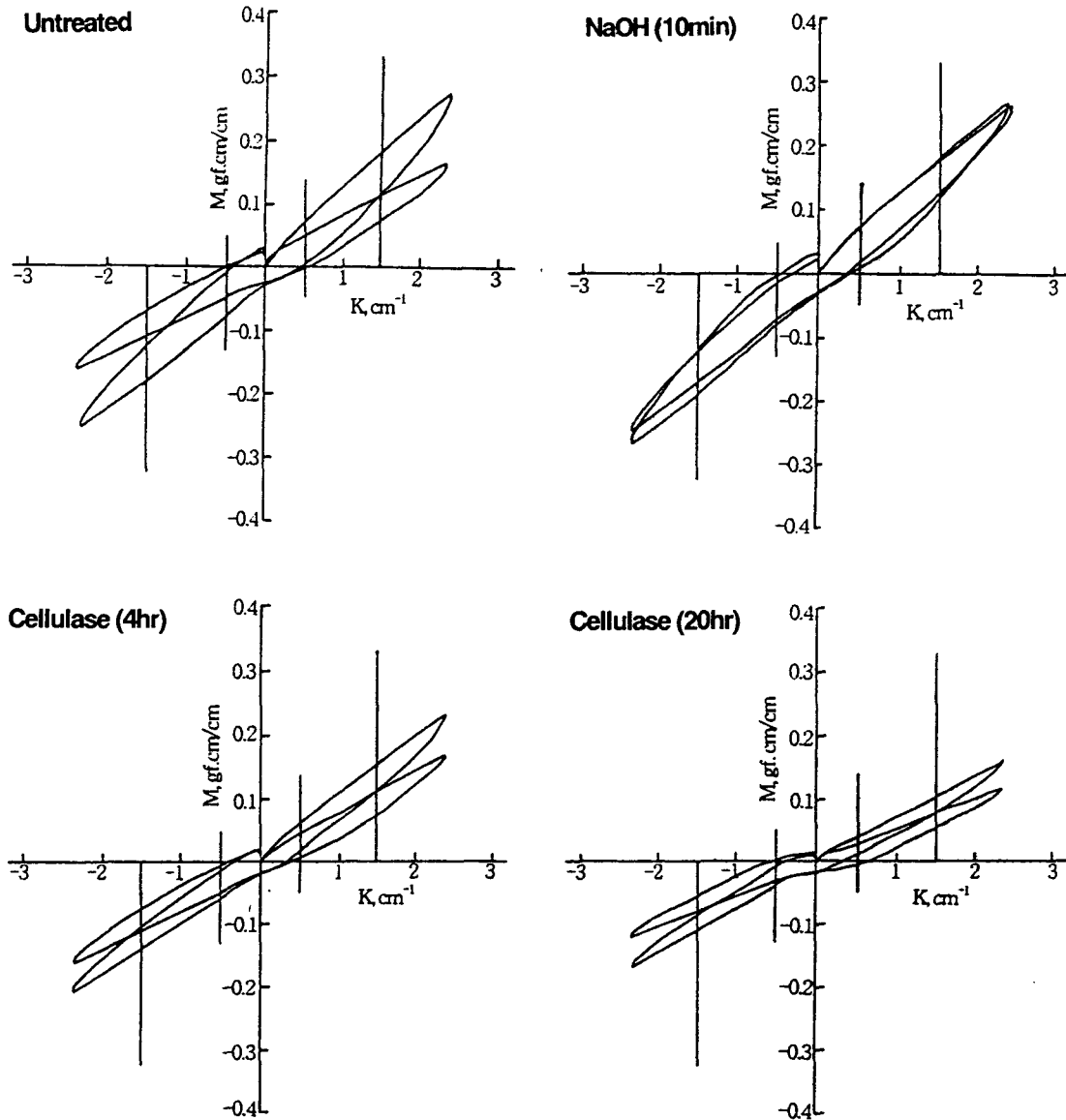


Fig. 1 Bending hysteresis curves of Tencel fabric treated with NaOH and cellulase.

정련 텐셀 및 셀룰라아제 처리한 텐셀의 인장강도, 습마모강도 및 방추도 변화를 Table 3에 나타내었다. 표에서 보는 바와 같이 인장 강도는 셀룰라아제 처리시간이 길어짐에 따라 큰 감소를 보이고 있으며, 특히 20시간 이상의 장시간 처리에 의해서는 급격히 감소하였으나, 습마모강도는 셀룰라아제 처리에 의해서 증가하였다. 이것은 셀룰라아제 처리에 의해서 직물의 표면이 깨끗하게 정리되어 마모저항성이 증

가하기 때문으로 생각된다. 방추도는 셀룰라아제 처리에 의해서 주름회복도가 증가하여 방추성이 향상되었는데, 이는 유연성 향상의 영향 때문인 것으로 보여진다.

3.3 감량율에 미치는 NaOH 전처리 및 염료의 영향

Fig. 2는 정련 텐셀을 NaOH 처리 온도를 달리하여

Table 3. Tensile strength, wet abrasion, and wrinkle recovery for Tencel fabric treated with cellulase

Treatment	Tensile strength(kg)	Elongation (%)	Wet abrasion (Cycles)	Wrinkle recovery(%)	
				Warp	Weft
Untreated	70.0	26.9	124	52	59
Cellulase					
2hr	45.0	23.5	237	59	66
4hr	41.9	21.6	207	57	66
10hr	30.6	19.4	203	69	72
20hr	18.5	16.4	153	70	70
40hr	14.6	15.2	78	71	70

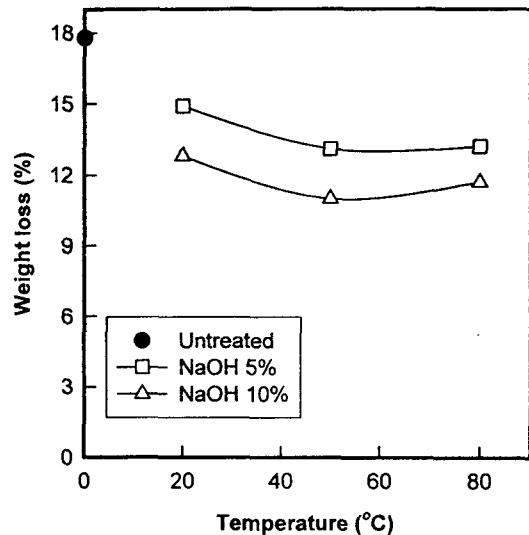


Fig. 2 Relationship between weight loss of Tencel fabric and temperature of NaOH-pretreatment.

처리한 후 셀룰라아제 처리하였을 때 정련 텐셀의 감량율을 나타낸 것이다. 처리 온도가 상승함에 따라 감량율의 변화는 약간의 차이를 나타내었다. NaOH 처리에 의해서 감량율은 감소하지만 처리 농도가 증가할수록 감량율은 저하하였다. 면의 경우¹⁶⁾에는 NaOH 처리에 의해서 비결정화가 일어나 감량율이 증가하지만, 면과 다른 거동을 나타낸다. NaOH 전 처리 후 셀룰라아제 처리에 의해서 가수분해가 일어나기 어려워지는 것으로 생각되며 NaOH 처리에 의한 피브릴 발생에도 영향을 미칠 것으로 예상된다.

Fig. 3은 정련 텐셀을 1종의 직접염료(Direct Blue 1)와 반응기의 종류와 수가 다른 7종의 반응성염료로 염색한 후 셀룰라아제로 처리하였을 때, 정련 텐셀의 상대적 감량율을 나타낸 것이다. 직접염료에 비하여 반응성염료로 염색한 경우가 상대적 감량율이 더 낮게 나타났다. 이것은 직접염료와 반응성염료의 분자량 차이와 염료와 섬유의 결합 형태의 차이로 인하여 셀룰라아제 가수분해 작용이 일어나는 정도가 낮아지기 때문일 것이다. 반응성염료의 경우 mono-functional group에 비하여 bifunctional group 혹은 그 이상을 함유한 염료가 상대적 감량율이 더 낮게 나타났다. 또한 서로 다른 종류의 반응기를 포함하는 염료(Blue 221, Blue SF-B, Blue C-R)는 같은 종류의 반응기를 함유한 염료(Black 5, Blue 198)에 비해 상대적 감량율이 더 낮게 나타났다.

Table 4는 텐셀, 면 및 폴리노직 직물을 4종의 반응성염료로 염색 및 염색 후 셀룰라아제 처리를 하였을 때 이들 시료의 겉보기 색농도(K/S)와 색차를 나타낸 것이다. 염색후의 K/S는 폴리노직의 경우가 가장 높으며 텐셀 및 면의 순서로 나타났으며, 셀룰라아제 처리에 의해서 3종의 모든 직물은 K/S가 감소하였으나 텐셀이 가장 높게 나타났다. 셀룰라아제 처리에 의한 색차는 면, 폴리노직 및 텐셀의 순서로 감소하였다. 텐셀이 셀룰라아제 처리에 의해 색차가 가장 낮게 나타나는 것은 텐셀이 고결정성으로 인하여 셀룰라아제와의 작용이 어려워지기 때문인 것으로 생각된다. 4종의 반응염색물의 색차를 살펴보면 bifunctional group 함유 염료 중에는

monofunctional group 함유 염료(Blue 19)보다 색차가 크게 나타난 경우도 있어 Fig. 3에 나타낸 상대적 감량율의 결과와 일치하지 않는 것을 보아 반응기 수만으로 셀룰라아제 처리의 영향을 평가할 수 없을 것으로 생각된다. 또한 MCT/MCT계(Blue 198)보다 MCT/VS계 염색물의 색차가 다소 낮게 나타나는 것은 반응기 종류의 영향으로 생각되며, 같은 MCT/VS계 염색물의 경우에도 염료에 따라서 색차가 나타나는 것은 염료 구조의 차이로 생

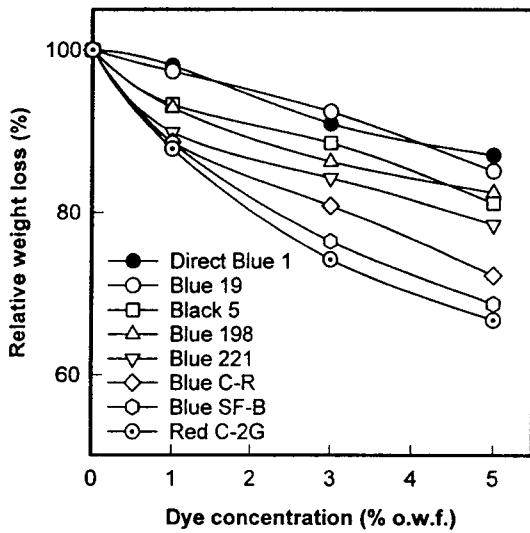


Fig. 3 Relationship between relative weight loss of Tencel fabric dyed with reactive dyes and dye concentration.

각된다.

3.4 습윤마찰에 의한 피브릴화

Fig. 4는 직물의 조직과 가공 처리가 다른 4종의 텐셀 직물, 면직물 및 폴리노직 직물에 반응성염료 Reactive Blue SF-B의 염료농도 5% o.w.f.로 염색한 후 습윤마찰시켜, 마찰 전후의 색차(ΔE^*_{ab})로써 피브릴화를 평가한 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 색차가 클수록 피브릴 발생 정도가 큼을 의미하고 있는데, 면직물이나 폴리노직 직물에 비하여 4종의 텐셀 직물의 색차가 크게 나타났다. 같은 피브릴 구조를 가지는 폴리노직은 가공한 텐셀보다 낮은 색차를 보이고 있으며 텐셀 직물의 경우에는 텐셀 브로드가 능직의 텐셀보다 색차가 낮게 나타났다. 비빔·두들김 및 효소처리하여 1차 피브릴화 처리된 시판 텐셀의 색차가 낮게 나타났으며, 또한 액체암 모니아로 처리한 텐셀의 경우에 낮은 색차를 보여 피브릴화가 상당히 억제된 것은 주목할 만 하다.

Fig. 5는 정련 텐셀, NaOH 처리(20°C, 10%)한 텐셀을 반응성염료 염색, 반응성염료 염색 후 셀룰라아제 처리 및 NaOH 전처리한 텐셀을 반응성염료 염색 후 셀룰라아제 처리한 텐셀의 색차를 나타낸 것이다. Monofunctional 보다 bifunctional 및 trifunctional group을 함유한 반응성염료 염색물의 색차가 낮게 나타났으며, 또한 bifunctional group을 함유한 반응성염료 중에서도 같은 종류의 반응기를 포함하는 염료보다는 반응기의 종류가 다른 반응성염료의

Table 4. Change in color of reactive dyed cellulosic fabrics by treatment with cellulase

Fabrics	Blue 19		Blue 198		Blue 221		Blue SF-B	
	K/S	ΔE^*_{ab}	K/S	ΔE^*_{ab}	K/S	ΔE^*_{ab}	K/S	ΔE^*_{ab}
Tencel								
Original	16.5	—	13.1	—	19.3	—	20.8	—
Cellulase	15.4	2.1	10.3	5.8	18.9	2.6	19.8	1.5
Cotton								
Original	12.2	—	10.5	—	17.7	—	21.6	—
Cellulase	5.6	11.2	4.7	10.6	11.0	7.8	15.9	6.2
Polynosic								
Original	20.0	—	13.9	—	22.5	—	25.3	—
Cellulase	11.6	5.2	6.9	9.5	16.6	6.5	21.9	5.1

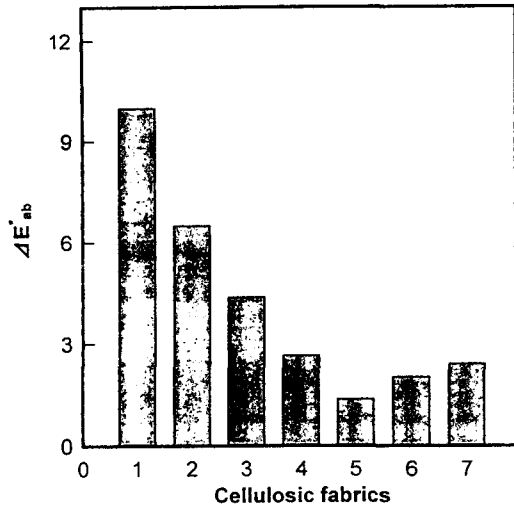


Fig. 4 Color difference in various cellulosic fabrics before and after wet abrasion test. Dyeing was carried out with Blue SF-B at 5% o.w.f. ;

- 1 : Tencel(twill), 2 : Tencel(plain),
- 3 : MPT(market product Tencel),
- 4 : MPT/NH₃, 5 : Cotton(plain),
- 6 : Mercerized cotton(twill),
- 7 : Polynosic.

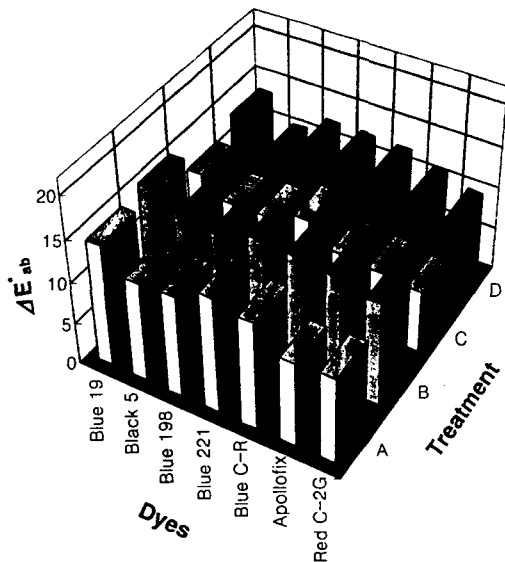


Fig. 5 Effect of cellulase and NaOH treatment on color difference in Tencel fabrics before and after wet abrasion test ; A : Dyed, B : Dyed/cellulase, C : NaOH/dyed, D : NaOH/dyed/cellulase.

경우가 텐셀의 피브릴 발생을 더 어렵게 하는 것을 알 수 있다. 그러나 Reactive Blue 221 염료의 경우에는 Fig. 3에 나타낸 상대적 감량율이 Reactive Black 5보다 더 낮음에도 불구하고 색차가 더 높게 나타나는 것을 보아 감량을 거동과 피브릴 발생에 미치는 영향이 반드시 대응한다고는 볼 수 없다. 한편 셀룰라아제 처리에 의해 색차가 높게 나타나는 현상은 셀룰라아제 효소의 처리로 인하여 섬유와 염료간 결합력이 약화되고, 내마찰성의 저하가 초래됨이 원인으로 생각된다. 또한 NaOH 처리에 의해서 색차가 낮게 나타났으며, 염색 후 셀룰라아제 처리한 경우보다 NaOH 전처리한 텐셀을 반응성염료 염색한 후 셀룰라아제 처리한 경우의 색차가 더 낮게 나타났다.

3.5 DMDHEU 처리의 영향

Table 5는 정련 텐셀 및 여러 가지 농도에서 DM-DHEU 처리한 텐셀의 수분율과 흡수도 변화를 나타낸 것이다. DMDHEU 농도가 증가할수록 수분율에는 그다지 변화가 없으나 흡수도는 상당히 감소하였다. 이것은 DMDHEU 처리로 인하여 섬유의 비결정영역에서 가교 결합이 형성되어 물분자의 침투가 어려워지기 때문으로 여겨진다. 또한 NaOH 처리 후 DMDHEU 처리한 텐셀의 수분율과 흡수도는 60g/l의 DMDHEU로 처리한 정련 텐셀에 비하여 더 낮게 나타났다.

Table 5. Moisture regain and water absorbency of untreated and DMDHEU-treated Tencel fabrics

Treatment	Moisture regain(%)	Water absorbency (%)
Untreated	11.1	41.5
DMDHEU		
20 g/l	10.7	36.6
40 g/l	10.8	30.0
60 g/l	10.6	28.1
NaOH/DMDHEU 40g/l	10.6	27.2

Table 6은 정련 텐셀과 4종의 반응성 염료로 염색한 염색물을 DMDHEU 처리 농도에 따른 인장강도 및 신도를 나타낸 것이다. 정련 텐셀, 반응성 염료 염색물의 경우에는 DMDHEU 처리 농도가 증가할수록 인장강도와 신도는 감소하였다.

정련 텐셀을 4종의 반응염색물을 DMDHEU 처리한 후 습윤 마찰에 의한 색차 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 낮은 농도의 DMDHEU 처리만으로도 색차를 어느 정도 감소시켜 피브릴화 억제 효과가 나타났다. 이것은 DMDHEU에 의한 가교결합으로 인하여 물의 침입이 어려워져 피브릴간의 수소결합이 치환되기 어렵기 때문이다. 반응염색물에 있어서 monofunctional group의 경우보다는 bifunctional group 혹은 그 이상의 반응기를 함유한 반응성염료로 염색한 경우의 색차가 낮게 나타났으며, DMDHEU 처리에 의해서 Reactive Black 5로 염색한 경우보다는 Reactive Red C-2G로 염색한 경우의 색차가 더 높게 나타났다.

Table 6. Tensile properties of reactive dyed Tencel fabrics treated with DMDHEU

Pre-treatment	DMDHEU conc.(g/l)	Tensile strength (kg)	Elongation (%)
Original	-	52.5	4.3
	20	52.1	3.6
	40	48.0	3.0
	60	41.9	1.9
Blue 19	20	53.5	3.6
	40	43.0	2.3
	60	41.7	2.0
Black 5	20	54.0	3.9
	40	43.9	2.6
	60	41.2	2.0
Blue S-FB	20	51.1	3.3
	40	46.3	1.7
	60	39.4	1.4
Red C-2G	20	54.1	3.4
	40	46.0	3.2
	60	45.8	2.4

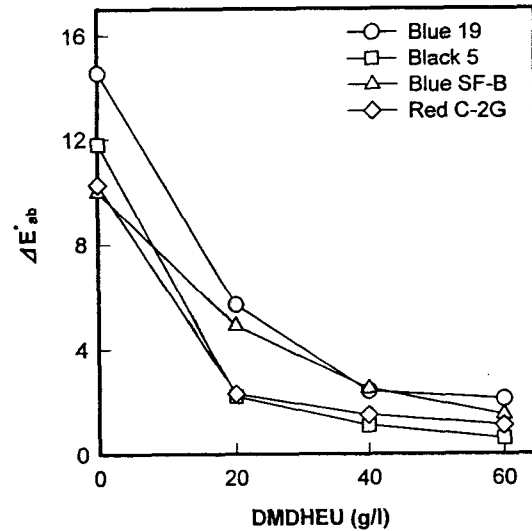


Fig. 6 Color difference of Tencel fabrics finished with DMDHEU before and after wet abrasion test.

3.6 SEM에 의한 표면형태 변화

Fig. 7은 정련 텐셀 및 3종의 반응성염료 염색물 (Reactive Blue 19, Black 5 및 Red C-2G)을 50°C에서 12시간 shaking했을 때, SEM에 의한 표면형태의 변화로부터 피브릴화 정도를 평가하였다. SEM 사진에 따르면 monofunctional group을 함유한 Reactive Blue 19 염색물은 염료 자체가 피브릴화에 큰 효과를 나타내고 있지 않으나, Reactive Black 5 및 Red C-2G 염색물의 경우는 반응기와 셀룰로오스의 가교결합에 의해서 피브릴 발생이 억제됨을 알 수 있다.

Fig. 8은 정련 텐셀 및 반응염색물을 셀룰라아제 처리한 후 shaking했을 때 이들의 표면형태를 SEM 사진으로 나타낸 것이다. Black 5와 Red C-2G의 반응염색물은 가교결합에 의해 피브릴 발생이 감소됨을 알 수 있다. Fig 9의 NaOH 처리한 시료보다는 셀룰라아제 처리에 의해서 다소 피브릴 적게 발생한 모습이 보인다.

Fig. 9는 NaOH 처리한 텐셀 및 NaOH 전처리 후 3종의 반응성 염료로 염색한 텐셀을 shaking하였을 때의 직물의 표면 변화를 나타낸 것이다. Bifunctional 이상의 반응기에 의한 가교결합의 형성으로

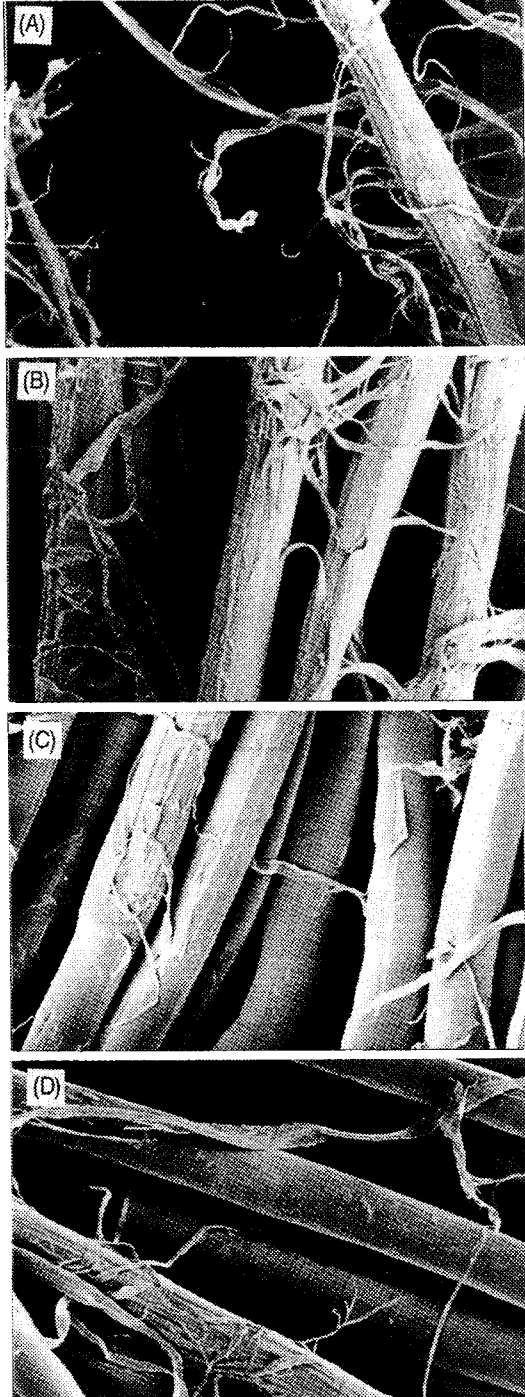


Fig. 7 Fibrillation of Tencel fabric dyed with reative dyes in the shaking test ; A : Undyed, B : Blue 19, C : Black 5, D : Red C-2G.

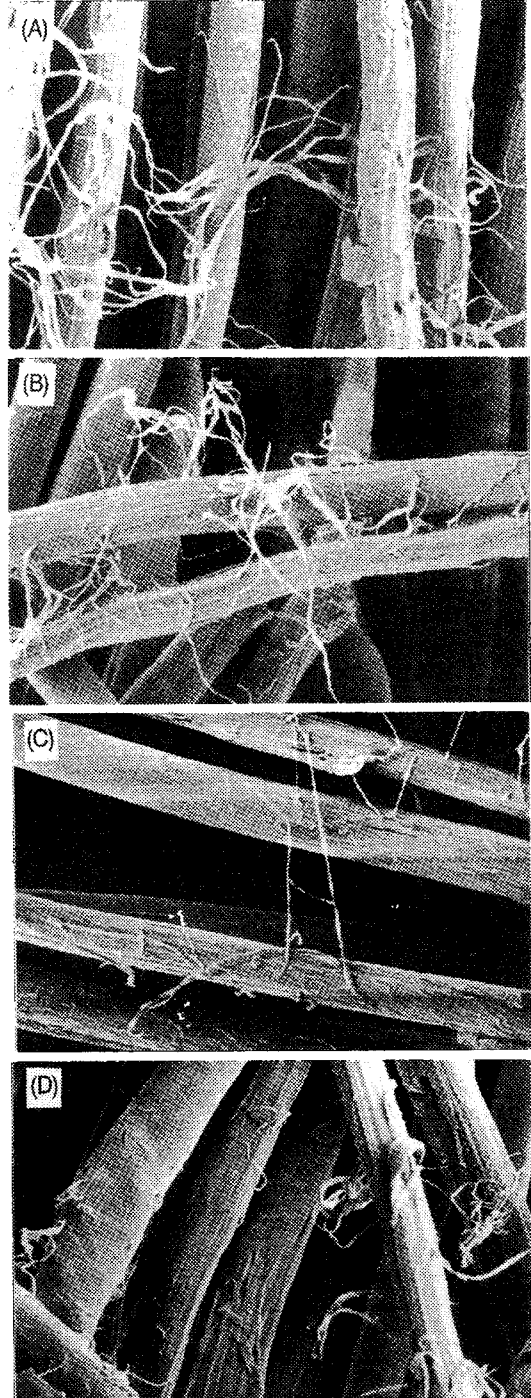


Fig. 8 Fibrillation of reative dyed Tencel fabrics in the shaking test after processing with cellulase ; A : Undyed, B : Blue 19, C : Black 5, D : Red C-2G.

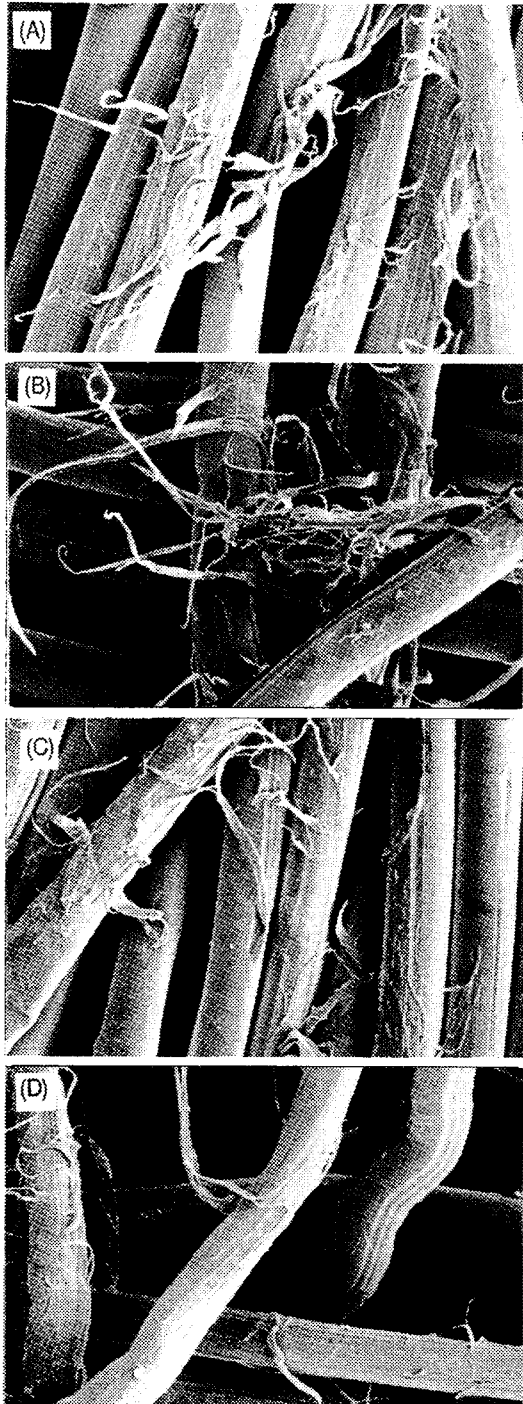


Fig. 9 Fibrillation of NaOH-pretreated and reactive dyed Tencel fabrics in the shaking test; A: Undyed, B: Blue 19, C: Black 5, D: Red C-2G.

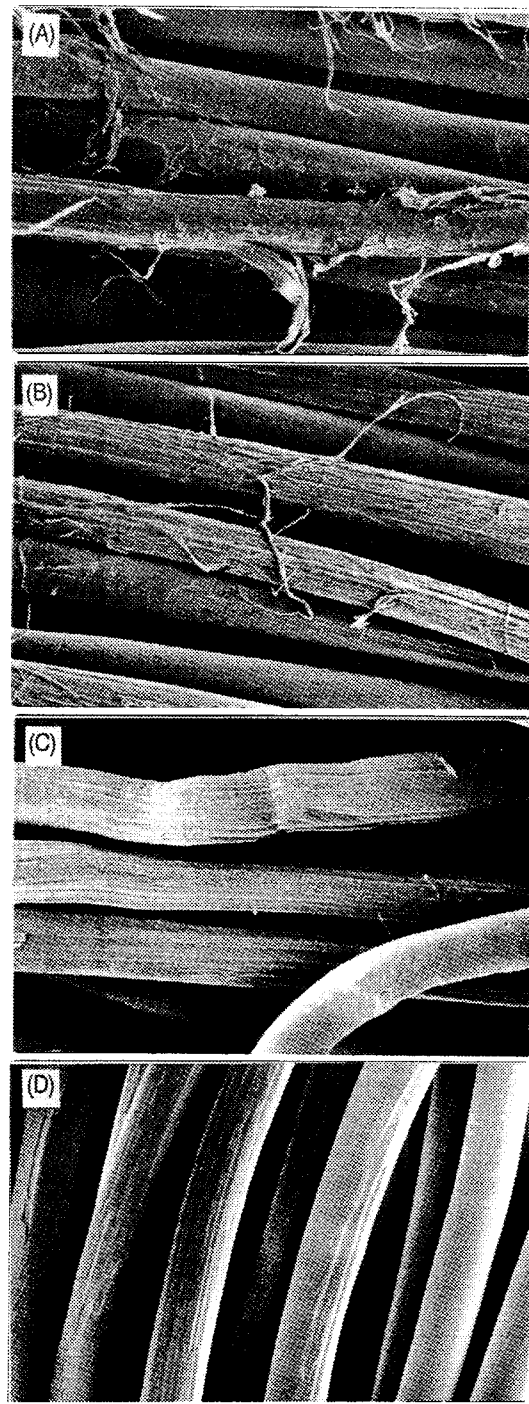


Fig. 10 Fibrillation of NaOH-pretreated and reactive dyed Tencel fabrics in the shaking test after processing with cellulase; A: Undyed, B: Blue 19, C: Black 5, D: Red C-2G.

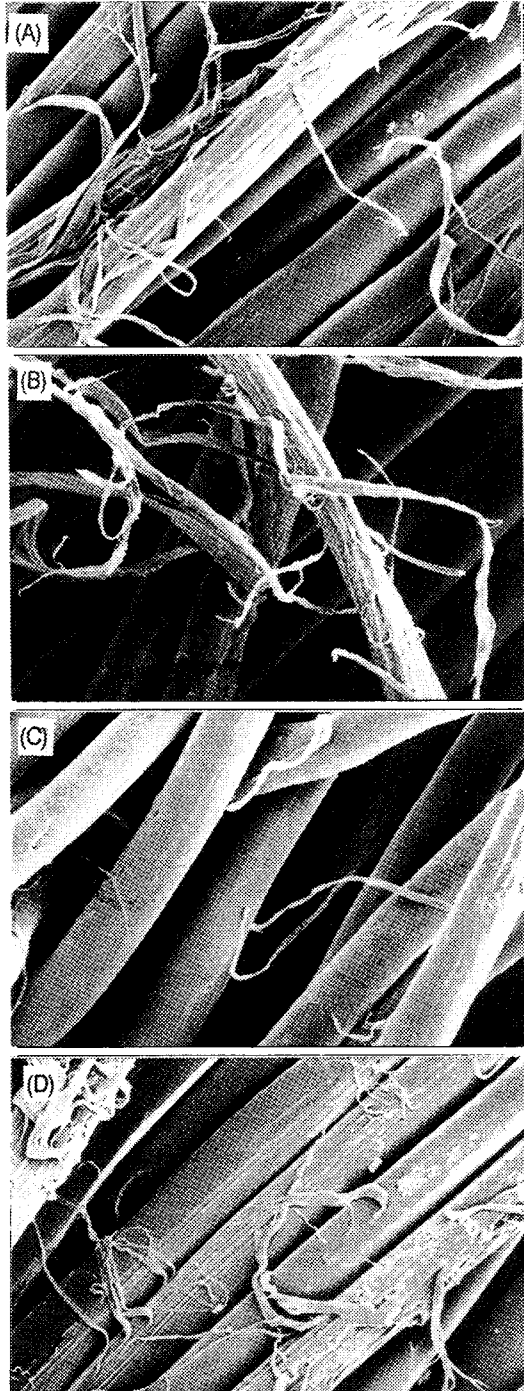


Fig. 11 Fibrillation of Tencel fabrics dyed with reactive dyes in the shaking test after finishing with DMDHEU ; A : Undyed, B : Blue 19, C : Black 5, D : Red C-2G.

인하여 피브릴의 발생이 감소되어, 크고 굵은 피브릴이 발생한 모습이 보인다.

Fig. 10은 NaOH 전처리한 후 셀룰라아제 처리한 경우와 NaOH 전처리 후 3종의 반응염색물을 셀룰라아제 처리한 후 shaking한 결과이다. 정련 텐셀의 반응염색물과 NaOH 전처리한 반응염색물의 표면 변화를 살펴본 Fig. 8의 경우보다는 피브릴 발생 정도가 큰 감소를 보이며, Black 5와 Red C-2G염색물의 경우에는 피브릴 발생이 확인되지 않는다.

Fig. 11은 정련 텐셀과 3종의 반응염색물을 40g/l의 DMDHEU로 처리한 후 shaking하였을 때의 표면 변화를 나타낸 것이다. 정련 텐셀과 Reactive Blue 19염료로 염색한 경우에는 DMDHEU 처리의 효과가 크게 나타나지 않으나, Reactive Black 5와 Red C-2G 염색물의 경우에는 피브릴 억제 효과가 보이며, 특히 Black 5의 경우에는 피브릴이 거의 발생하지 않음을 알 수 있다. 이것은 trifunctional group 함유 염료의 경우에는 반응기의 별키한 가교결합 형성에 의해서 가교제의 침투가 어려워 섬유와 충분한 DM-DHEU가 반응하지 못한 것으로 생각된다.

4. 결 론

정련 텐셀의 셀룰라아제 처리에 의한 물성변화, 감량율 및 염색성을 검토하고 알칼리, 셀룰라아제 처리, 반응염색물 및 DMDHEU 처리한 텐셀의 피브릴화 효과를 습윤마찰 및 SEM 관찰로부터 조사한 결과 다음의 결론을 얻었다.

1. 텐셀의 셀룰라아제 처리에 의해 수분을 및 흡수도는 거의 변화가 없으나 인장강도는 감소한 반면 습마모강도, 방추도 및 유연성은 향상되었다.
2. NaOH 전처리에 의해 감량율이 감소하였으며, monofunctional group 함유 반응성 염료보다 bifunctional group 및 그 이상의 반응기를 함유한 염료로 염색한 텐셀을 셀룰라아제 처리한 것이 보다 낮은 감량율을 보였다. 텐셀 직물은 고결정성으로 인해 면이나 폴리스죽의 다른 셀룰로오스계 직물보다 셀룰라아제 처리에 의한 색차가 낮았다.
3. 텐셀은 다른 셀룰로오스계 직물보다 피브릴화

경향이 크게 나타났으며, 피브릴화는 액체암모니아 처리 및 NaOH 전처리에 의해 억제되었다. 반응기가 bifunctional group 혹은 그 이상의 반응기를 가진 반응염색물은 습윤 마찰에 의한 색차가 낮게 나타났다.

4. DMDHEU 처리에 의해서 수분율과 흡수도 및 인장강도와 신도는 감소하였다. 저농도의 DMDHEU 처리만으로도 텐셀의 피브릴 발생을 억제할 수 있었다.
5. Shaking후의 SEM에 의한 텐셀의 표면변화로 부터 NaOH, 셀룰라아제 및 DMDHEU 처리는 피브릴 발생을 감소시켰으며, monofunctional group을 가진 반응성염료 염색물 보다는 bifunctional group 함유의 것이 피브릴 발생 정도가 낮았다.

감사의 글

이 논문은 1997년 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구된 것으로 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. H. Maruyama, *Senshoku Kogyo*, **46**, 52(1998).
2. S. Sonobe, *Kako Gijutsu*, **32**, 408(1997).
3. S. Sonobe, *Kako Gijutsu*, **32**, 459(1997).
4. S. Sonobe, *Kako Gijutsu*, **32**, 597(1997).
5. J. Buchert, J. Pere, L. Oijusluoma, L. Rahkamo, and L. Viikari, *The 77th World Conf. Text. Inst.*, **284**(1996).
6. A. Kumar, C. Purtell, M. Lepola, *Text. Chem. Color.*, **26**, 25(1994).
7. A. Ishihara, Y. Maeshima, K. Oishi, and H. Kino, *Sen-i Kako*, **46**, 304(1996).
8. S. Sonobe, *Kako Gijutsu*, **32**, 762(1997).
9. K. Mieck, H. Langner, A. Nechwatal, *Melliand Textilber.*, **74**, 945(1993).
10. K. Mieck, M. Nicolai, A. Nechwatal, *Chem. Fiber. Int.*, **45**, 44(1995).
11. S. M. Burkinshaw, K. Gandhi, *Book of Papers, 1997 Int. Conf. AATCC*, 476(1997).
12. K. Mieck, M. Nicolai, A. Nechwatal, *Melliand Textilber.*, **78**, 336(1997).
13. K. Beredereck, F. Schulz, A. Otterbach, *Melliand Textilber.*, **79**, 703(1998).
14. M. S. Lee, S. Y. Bae, and M. C. Lee, *J. Korean Fiber Soc.*, **34**, 507(1997).
15. T. Wakida, M. Lee, S. Niu, Y. Yanai, H. Yoshioka, S. Kobayashi, S. Bae, and K. Kim, *J. Soc. Dyers Colour.*, **111**, 154(1995).
16. S. Y. Bae, M. C. Lee, I. G. Shin, and K. H. Kim, *J. Korean Fiber Soc.*, **33**, 403(1996).