

글리옥살을 이용한 마직물의
무포름알데히드 방추가공(제2보)
-팽윤제 PEG와 고착방법의 영향-

오 경 화 · 정 은 주

중앙대학교 가정교육학과

Nonformaldehyde Anti-crease Finish of Ramie with Glyoxal(Part II)
-Effect of PEG and Fixation Methods-

Kyung Wha Oh · Eun Ju Jung

Dept. of Home Economics Education, Chung-Ang University
(1999. 10. 26 접수)

Abstract

The effects of concentration of PEG 600 and fixation processes(pad-dry-cure and wet-fixation) were investigated in terms of changes in mechanical and sorption properties of ramie fabrics treated with glyoxal. Glyoxal was selected as a crosslinking agent because of its non-toxicity, ready availability, and high reaction rate with cellulose molecules at relatively low curing temperature. Effect of PEG 600 during glyoxal finishing was also thoroughly studied. As the concentration of PEG 600 increased the wrinkle recovery angle, breaking strength, tear strength, water imbibition, moisture regain, and whiteness of treated ramie fabric increased. Application of wet-fixation method provided a further improvement in strength, softness, and moisture sorption properties of glyoxal treated ramie fabric.

Key words: key words: ramie, swelling, glyoxal, wet-fixation, anti-crease finish;
저마, 팽윤, 글리옥살, 습식고착, 방추가공

을 필요로 한다^{1,2)}.

I. 서 론

천연 셀룰로오스 섬유인 마섬유는 흡수성과 열전도성이 좋아 시원하고 쾌적하며, 우수한 내열성을 갖고 있어 고온의 다림질에 안전한 특성을 갖고 있다. 그러나 사용도중 잘 찢어지고 촉감이 맷돼지며 탄성이 낮아 구김이 쉽게 발생하는 단점을 갖고 있어 섬유의 구김회복성을 향상시키기 위한 방추가공

마섬유는 면과 달리 마디가 존재하는 구조적 특성을 갖고 있으며 높은 결정화도 때문에 가교제가 섬유내부로 균일하게 침투하지 못하고 주로 비결정 영역이 큰 마디부분과 섬유표면에 불균일한 가교를 형성하기 때문에 면에 비해 강력의 저하가 심하여 마섬유의 방추가공은 실용화되기에 많은 문제점을 갖고 있다. 따라서 외관상으로 아름답고 실용적인 여름철 고급 의류소재로 이용되기 위해서는 강도의

손실을 최대한 줄이고 섬유의 구김회복성을 증가시키기 위한 지속적인 연구가 필요하다³⁾.

셀룰로오스 섬유의 방추가공에 이용되는 가공제로는 dimethylolurea(DMU), dimethyloldihydroxyethyleneurea(DMDHEU), dimethyloltriazone, trimethylolmelamine(TMM), thioureaformaldehyde 등이 있는데, 이와 같은 N-methylol계 가공제를 사용할 경우 직물에 방추성을 부여할 수는 있지만 질소를 함유하고 있기 때문에 표백시 염소를 흡착하여 황변 및 손상을 일으키고 인체에 유해한 포름알데히드를 발생시키는 단점이 있다⁴⁾.

이러한 단점을 극복하기 위하여 무포름알데히드 가공제로 최근 주목을 받고 있는 1, 2, 3, 4-butanetetracarboxylic acid(BTCA)나 maleic acid와 같은 multicarboxylic acid가 있다. 4개의 카르복시기를 가지고 에스테르형의 가교를 형성하는 BTCA는 강도유지면에서는 DMDHEU보다 더 우수한 효과를 보이지만 가격이 비싸고 sodium pyrophosphite와 같은 촉매에 의해 염색된 직물의 색상을 변화시키는 단점을 갖고 있다⁵⁾. 이에 비해 무포름알데히드 가교제로서 가격이 저렴한 글리옥살은 처음 Gonzales⁶⁾에 의해 면의 가공제로 연구되었다. 처음에는 적당한 촉매를 발견하지 못하다가 Welch 등⁷⁻⁹⁾에 의해 황산 알루미늄이 글리옥살 가교에 우수한 촉매제임이 밝혀진 후에 글리옥살은 면직물의 방추가공제로 이용가능성이 높아졌다.

DMDHEU 뿐만 아니라 BTCA, 글리옥살 등을 포함한 가교제를 사용하여 셀룰로오스에 가교를 형성하게 되면 심각한 강력의 저하를 수반하므로 방추가공시 이러한 강도저하를 막기 위해서는 미세구조를 열어줌으로 해서 팽윤된 상태를 유지하고 반응의 균일성을 높여 장력분포를 원활하게 해 주는 것이 중요하다.

섬유에 가교제 처리시 셀룰로오스의 강도손실을 줄이기 위한 방법으로 wet-fixation법이 있다. 이 방법은 약재가 섬유표면에 축적되지 않고 섬유내부로 깊고 균일하게 침투하도록 하는 방법이다. 면섬유에 비해 마섬유의 경우 결정성뿐만 아니라 배향성이 높기 때문에 가교제가 섬유내부로 침투하지 못하고 섬유표면에 많은 양이 존재하게 되므로 wet-

fixation법이 더 효율적이라는 보고가 있다¹⁰⁾.

Glycerol이나 polyethyleneglycol과 같은 glycol계 첨가제들은 셀룰로오스 섬유내에서 망상 matrix를 형성하여 섬유내부를 팽윤시켜 강도 손실을 줄이고 가교 길이를 효율적으로 변화시켜 DP성을 향상시킨다는 연구가 있다^{4, 11)}. 또한 이들 첨가제들은 가교제로서 글리옥살 처리 시 직물에 남아있는 미반응 알데히드기를 제거하여 계속되는 산화와 산촉매에 의한 황변을 막아준다⁷⁾. Blanchard와 Reinhart¹²⁾, Harper¹³⁾의 연구에 의하면 일반적으로 가교가 물에서의 팽윤을 제한시키기 때문에 염색성이 떨어지는 데 PEG를 첨가하면 PEG가 OH기를 유지하는 역할을 하여 염색성이 향상된다고 하였다.

따라서 본 연구에서는 고부가가치를 지닌 고급 여름철 의복소재인 마직물을 개발하기 위하여 친환경적인 무포름알데히드 가교제인 글리옥살을 저마직물의 방추가공에 적용시켜 그 가능성을 분석하고 최적의 가공조건을 제시하여 생산공정의 효율성을 증진시키고자 하였다. 이를 수행하기 위하여 전 보²⁾에서는 촉매제와 첨가제의 종류와 농도 및 열처리 조건에 따른 처리직물의 물성 변화를 살펴보았으며 본 보에서는 고착방법 및 팽윤제인 PEG의 농도별 영향에 따른 처리직물의 물성 변화 및 수착 성질을 고찰하였다.

II. 실험

1. 시료 및 시약

본 연구에서는 정련 표백한 100% 평직의 저마직물을 사용했으며 그 특성은 Table 1과 같다.

가교제로 글리옥살(40% 수용액, Junsei Chemical Co. Ltd.)을 사용하였고, 촉매로 황산알루미늄(Junsei Chemical Co. Ltd.)을 사용하였다. 팽윤제로는 선행 연구¹⁴⁾에서 최적의 팽윤제로 밝혀진 polyethyleneglycol(Ducksan Chemical Co. Ltd.)을 선택하였다. 침투제로 Triton X-100을 사용하였고, 유연제로는 실리콘제인 Magnasoft Plus emulsion (40% 수용액, Witco Chemical Co.)과 Magnasoft Extra emulsion (40% 수용액, Witco Chemical Co.)을 1:1로 혼합하여 사용하였다. 가공직물의 염색성

Table 1. Characteristics of ramie fabric

| | |
|---------------------------------------|------------|
| Material | Ramie 100% |
| Weave | Plain |
| Yarn Number(lea) | 30×30 |
| Thread Count(threads/inch) | 60×60 |
| Weight(g/m ²) | 80 |
| Conditioned Wrinkle Recovery Angle(°) | 111 |
| Wet Wrinkle Recovery Angle(°) | 133 |
| Breaking Strength(kg) | 15.59 |
| Tearing Strength(g) | 922.53 |
| Bending Length(cm) | 4.99 |
| Whiteness Index | 60.94 |
| Water imbibition(%) | 57.46 |
| Moisture Regain(%) | 4.95 |

을 살펴보기 위하여 직접 염료인 C.I. Direct Red 80 (M.W.=1373.09 Aldrich Chemical Company, Inc.)과 C.I. Direct Red 81 (M.W.=675.61 Aldrich Chemical Company, Inc.)을 사용하였다.

2. 가공방법

본 연구에 수행된 가공 순서는 Fig. 1과 같다.

2-1. pad-dry-cure법

방주가공은 글리وك실 5%와 황산 알루미늄 촉매 0.03M, 팽윤제 5~20%, 유연제 1%와 침투제 0.1%를 함유하여 욕비 1:15로 준비한 후에 33cm×45cm크기의 정련·표백한 시료를 상온에서 10분간 침지한 후 2dip-2nip방식으로 wet pick up이 100%정도 되도록 폐당하였다. 폐당한 직물은 pin frame에 고정시켜 85°C에서 5분간 건조시킨 후 125°C에서 2분간 큐어링하였다. 처리직물은 40°C의 흐르는 온수에서 30분간 수세하고 다시 80°C에서 5분간 건조하였다.

2-2. wet-fixation법

방주가공은 글리وك실 5%와 황산 알루미늄 촉매 0.03M, 팽윤제 5~20%, 유연제 1%, 침투제 0.1%를 함유하여 욕비 1:15로 준비한 후에 33cm×45cm크기의 정련·표백한 시료를 상온에서 10분간 침지한 후 2dip-2nip방식으로 wet pick up이 100%정도 되도록

폐당하였다. 폐당한 직물은 polyethylene bag에 넣어 밀봉한 후 85°C에서 60분간 처리하였다. polyethylene bag에서 직물을 꺼낸 후 pin frame에 고정시켜 125°C에서 2분간 큐어링하고, 40°C의 흐르는 온수에서 30분간 수세한 후 80°C에서 5분간 건조하였다.

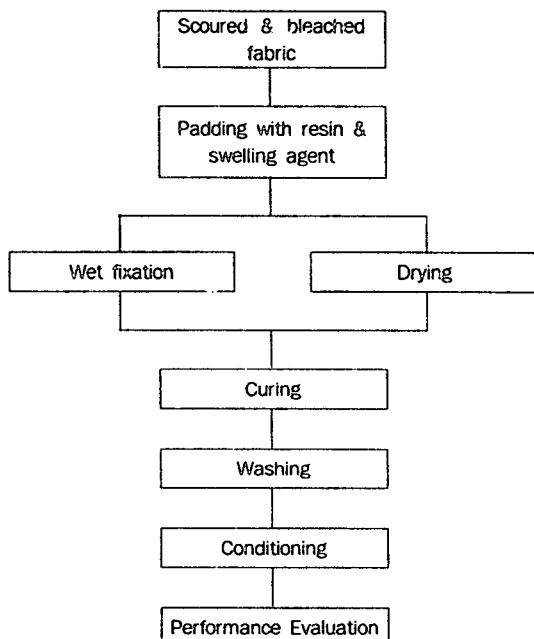


Fig. 1. Process of anti-crease finishing.

2-3. 염색방법

식물의 염료흡착성을 살펴보기 위해서 직접염료를 사용하여 염색하였다. 실험에 사용된 직접염료는 C.I. Direct Red 80과 C.I. Direct Red 81로 그 화학구조는 Fig. 2와 같다. 직물에 흡착된 염료량은 각각 530nm와 520nm에서 직물의 K/S를 측정하여 color strength를 비교하였다. 염색은 액비 1:50에서 3%owf의 염료와 중성염으로 20%owf의 Na₂SO₄를 사용하여 초기온도 40°C에서 80°C까지 30분간 승온 후 60분간 염색하였다. 그 후 흐르는 물로 수세하고 40°C의 Optimal F 10% 수용액에 10분간 침치한 후 tumble 건조하였다. K/S값 및 ΔK/S값은 아래의 식

에 의해 구하였다.

$$K/S = \frac{(1-R^2)}{2R}$$

$$\Delta K/S = K/S_{\text{dust}} - K/S_{\text{standard}}$$

R: reflectance

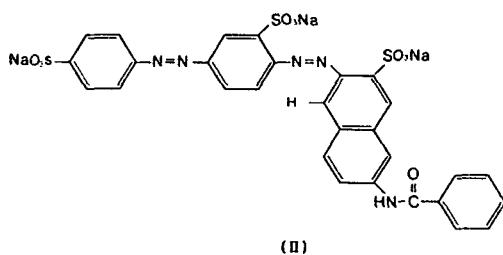
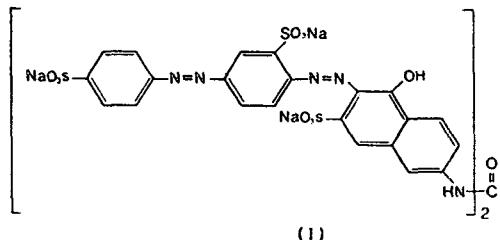


Fig. 2. Structure of C.I. Direct Red 80(I) and C.I. Direct Red 81(II).

3. 측정 및 분석

3-1. 가공제 부착량 측정

직물에 부착된 가공제의 양을 알아보기 위해서 다음 식에 의해 부착량(%add-on)을 계산하였다.

$$\text{Add-on}(\%) = [(W_1 - W_0)/W_0] \times 100$$

이 때, W_0 와 W_1 은 각각 가공 전후의 건조시료의 무게이다.

3-2. 물리적 성질의 측정

처리 직물의 방추도는 Monsanto 방추도 시험기로 AATCC 66-1990에 의거하여 건방추도(CWRA)와 습방추도(WWRA)를 측정하였다. 인장강도는 Houns field사(U.S.A.)의 인장강도기(H10K-S)

UTM)를 사용하여 KS 0520 레블스트립법에 의해 측정하였고 인열강도는 Digital Elmendorf Tearing Tester(Switzerland)로 ASTM D 1424-81에 따라 측정하였다. 유연도는 캔틸레버 강연도 시험기로 ASTM D 1388-64에 의거하여 평가하였다.

가공 후 색상변화는 Macbeth Color Eye 2145로 D₆₅광원 10도 시야에서 CIE 삼자극치를 구하여 백도(Berger 76)를 계산하여 평가하였으며 Δ Whiteness Index값은 아래의 식에 의해 구하였다.

$$\Delta \text{Whiteness Index} = \frac{\text{Whiteness Index}_{\text{initial}} - \text{Whiteness Index}_{\text{final}}}{\text{Whiteness Index}_{\text{initial}}}$$

3-3. 수착 성질의 측정

직물의 수분율(M.R.)은 오븐 건조법에 의해서 측정하였다. 먼저 시료를 1g씩 잘라서 105°C에서 4시간 건조하고 실리카겔 데시케이터에서 식혀 건조무게를 측정한 후 20°C, 65% RH에서 컨디셔닝하여 무게를 측정하고 둘의 무게차로 수분율을 구하였다.

흡수성(W.I.)은 Welo¹⁵⁾가 제시한 방법에 따라 측정하였다. 시료를 가로 세로 1 inch로 잘라서 꽂은 증류수에 담근 후 실온에서 24시간 방치하였다. 7500 rpm에서 20분간 원심분리시켜 과량의 물을 제거한 후 측정한 시료의 무게와 105°C에서 4시간 건조시킨 후 건조시료의 무게를 측정하였다. 건조시료 무게와 습윤시료 무게의 차이로 흡수성을 측정하였다.

$$\text{Water Imbibition}(W.I.) =$$

$$\frac{\text{weight of wet sample} - \text{weight of dry sample}}{\text{weight of dry sample}}$$

3-4. α -셀룰로오스 함량 분석

가공 후 직물의 α -셀룰로오스와 헤미셀룰로오스 함량을 분석하기 위해 직물을 105°C 진공오븐에서 1시간 이상 건조시킨 뒤 무게를 측정하고 17.5% NaOH에 침지·수세하고 건조한 뒤 무게를 측정하였다. 이 때 용해되지 않는 것이 α -셀룰로오스이다.

3-5. 열분석

시료를 80°C에서 10분간 건조시킨 후에 열중량분

석기(TGA/DTA6200, Seiko Inc., Japan)를 사용하여 질소기류하에서 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 450°C 까지 온도를 상승시켜 중량손실을 측정하였다.

3-5. 열전도율 측정

Thermolab II 열전달 측정장치(KES-F7, Kato Tech Co., Ltd., Japan)를 사용하여 직물의 두께, 단위면적, 온도차와 열손실량으로부터 직물의 열전도율을 계산하였다.

III. 결과 및 고찰

1. PEG의 영향

1-1. 물리적 성질의 변화

PEG의 농도변화가 글리옥살 처리 저마 직물의 물리적 성질에 미치는 영향을 살펴보자 PEG 600을 5, 10, 15, 20%로 농도를 변화시켜 저마 직물을 처리하였다. Fig. 3과 4에 나타낸 방추도 실험결과를 살펴보면, 전반적으로 PEG의 농도가 증가할수록 방추가공 저마직물의 방추도는 증가하였다. 습방추도 값(WWRA)이 전방추도값(CWRA)보다 크게 나타났는데 이는 글리옥살과 셀룰로오스의 가교가 팽윤 상태에서 형성되었음을 보여준다. Nelson 등¹⁶⁾의 실험결과에서도 나타났듯이 글리옥살이나 포름알데히드와 같은 저분자량이면서 팽윤성이 좋은 가교제가 사용되면 가공시 섬유내부에 쉽게 침투하여 팽윤된 상태에서 가교를 형성하기 때문에 습방추도가 전방추도보다 증가하게 된다^{18, 19)}.

Fig. 5에 나타난 인장강도는 PEG농도증가에 따라 증가하였다. 이는 PEG의 첨가로 섬유의 팽윤도가 증가하여 가교가 섬유내부에 고르게 분포되어 응력의 집중을 막아주고 가교길이를 길게하여 분자간의 가교형성에 의한 섬유강도의 저하를 효과적으로 감소시켜주기 때문으로 생각된다. Fig. 6에 나타난 인열강도는 PEG를 5%이상 첨가 시 급격히 증가하였는데 이는 섬유 표면에 흡착된 PEG에 의한 유연효과에 의한 것으로 생각된다.

굴곡길이는 Fig. 7에 나타난 것처럼 PEG 농도증가에 따라 점점 감소하여 직물이 유연해짐을 보여준다. 특히 20% 첨가 시 유연성이 많이 증가하였는

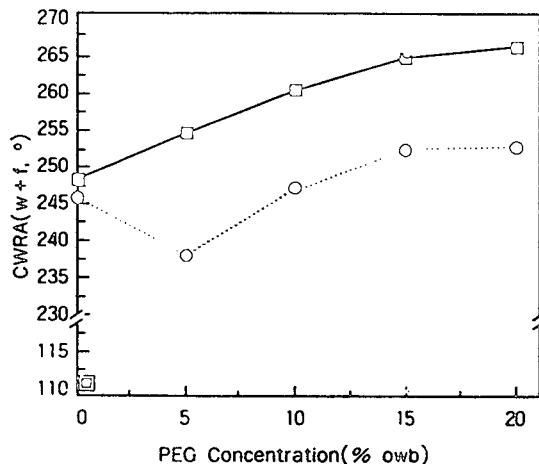


Fig. 3. Effect of fixation method on CWRA of ramie treated with 5% glyoxal and PEG 600.
 □ pad-dry-cure ○ wet-fixation ■ untreated

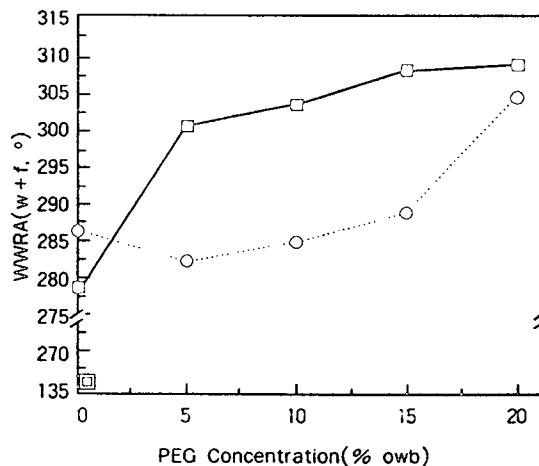


Fig. 4. Effect of fixation method on WWRA of ramie treated with 5% glyoxal and PEG 600.
 □ pad-dry-cure ○ wet-fixation ■ untreated

데 이는 섬유표면에 흡착된 PEG가 섬유간의 마찰력을 감소시켜 섬유의 자유도를 증가시켰기 때문이다.

Fig. 8은 원포, 글리옥살 처리한 저마 직물과 PEG 600을 15%첨가한 경우 방추가공 저마 직물의 단면

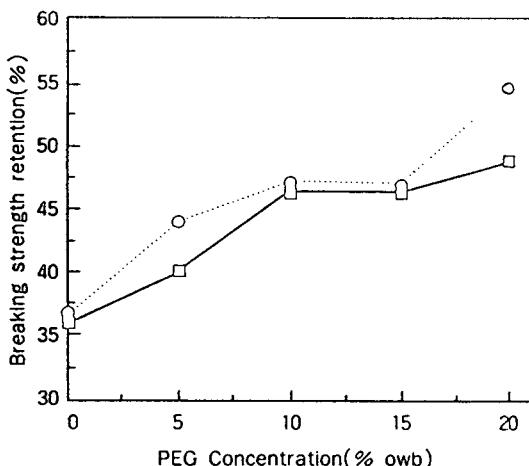


Fig. 5. Effect of fixation method on breaking strength of ramie treated with 5% glyoxal and PEG 600.
 □ pad-dry-cure ○ wet-fixation

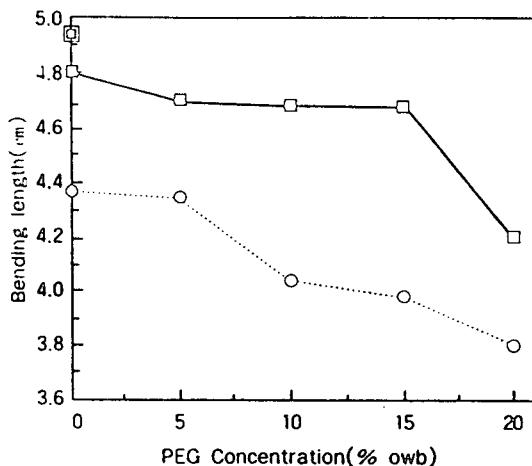


Fig. 7. Effect of fixation method on stiffness of ramie treated with 5% glyoxal and PEG 600.
 □ pad-dry-cure ○ wet-fixation ■ untreated

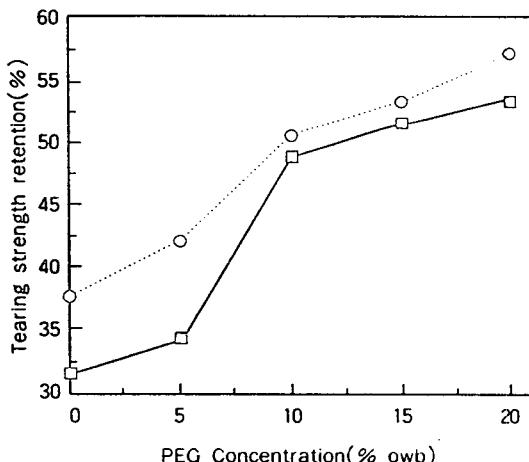


Fig. 6. Effect of fixation method on tearing strength of ramie treated with 5% glyoxal and PEG 600.
 □ pad-dry-cure ○ wet-fixation

SEM사진이다. 글리옥살만 pad-dry-cure 법으로 처리한 경우에는 암착된 상태에서 가교가 일어나 섬유간이 밀착되어 있으나 PEG 첨가 시에는 직물내의 섬유간격이 떨어져 섬유의 자유도가 증가된 것으로 보인다. 이는 PEG 첨가에 의해 가교시 습윤상태에서 섬유의 직경방향으로 팽윤되었던 직물이

건조 후 직물에 벌기성을 부여하기 때문이다.

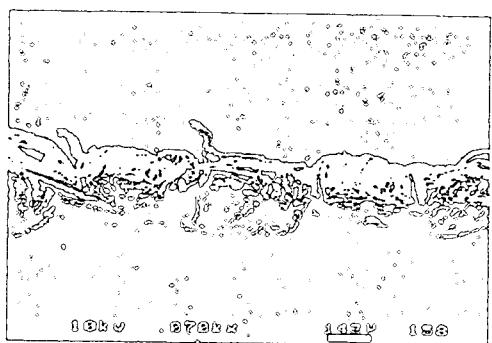
백도는 Fig. 9에 나타난 것처럼 글리옥살 처리시 감소하였다가 PEG농도증가와 함께 증가하였다. 이는 글리옥살 처리 시 발생하는 백도의 저하가 잔존하는 미반응 알데히드기 때문인데 첨가된 PEG가 이와 반응하여 아세탈 결합을 형성함으로써 계속되는 산화와 산축매에 의한 완변을 막아주기 때문이다.

1-2. 수착성질 및 염색성의 변화

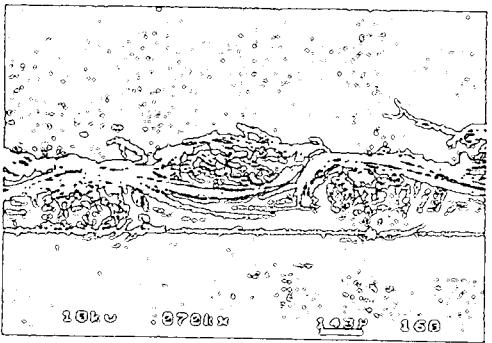
Fig. 10과 Fig. 11에서와 같이 PEG 농도증가에 따라 글리옥살 방추가공 저마직물의 흡수성과 수분율은 모두 증가하는 경향을 띠었으며 15% 이상 첨가 시 미처리시료의 수분흡수성 보다 우수한 수분특성을 나타냈다. 일반적으로 가교제 처리 시 가교결합의 증가로 셀룰로오스 분자내에 물과 결합할 수 있는 OH기의 수를 감소시켜 팽윤도가 줄어들고 수분율이 감소한다. 그러나 PEG를 첨가하면 가교제인 글리옥살이 일부 PEG와 반응하여 가교도를 감소시키고 가교길이를 증가시켜 수분율이 향상되었다. 또한 침투된 PEG가 가교제에 의해 graft됨으로써 팽윤을 유지시키고 친수성을 증가시켜 수분흡수성이 향상된 것으로 보여진다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 8. Cross-sectional view of (a) untreated and (b) 5% glyoxal, and (c) 5% glyoxal and 15% PEG600 treated ramie fabrics.

일반적으로 셀룰로오스 섬유에 가교제를 사용할 경우 직물의 DP성과 Wash & Wear성이 향상되고 구조적으로도 안정되지만 셀룰로오스계 염료에 대한

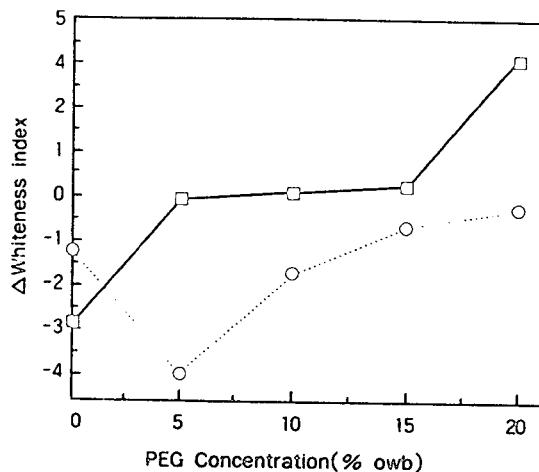


Fig. 9. Effect of fixation method on whiteness index of ramie treated with 5% glyoxal and PEG 600.
 □ pad-dry-cure ○ wet-fixation

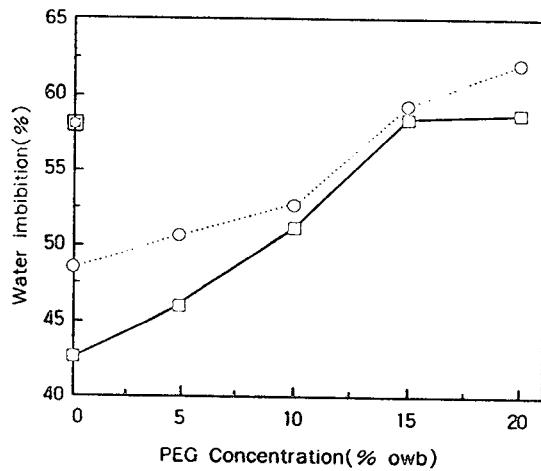


Fig. 10. Effect of fixation method on water imbibition of ramie treated with 5% glyoxal and PEG 600.
 □ pad-dry-cure ○ wet-fixation ▲ untreated

친화력이 감소한다. 따라서 상업적으로 사용되는 직물은 염색을 먼저 행한 후에 방주가공을 하게된다. Gagliardi와 Wehner⁹⁾의 연구에 의하면 가교제와 함께 반응성 첨가제를 사용할 경우 염색성이 향상된 가교직물을 얻을 수 있다고 하였다. Harper¹³⁾는 가교제와 함께 hydroxycarboxylic acid를 첨가할 경우

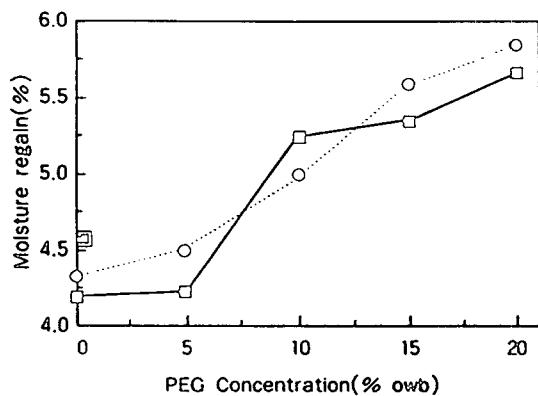


Fig. 11. Effect of fixation method on moisture regain of ramie treated with 5% glyoxal and PEG 600.

□ pad-dry-cure ○ wet-fixation □ untreated

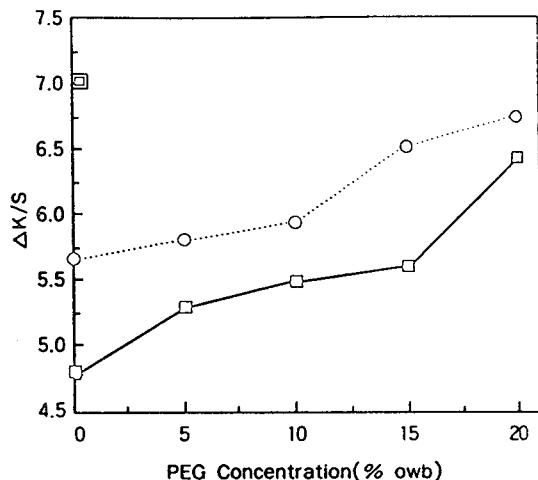


Fig. 13. Effect of fixation method on K/S value of ramie treated with 5% glyoxal and PEG 600, and dyed with 3%owf Direct Red 81.

□ pad-dry-cure ○ wet-fixation □ untreated

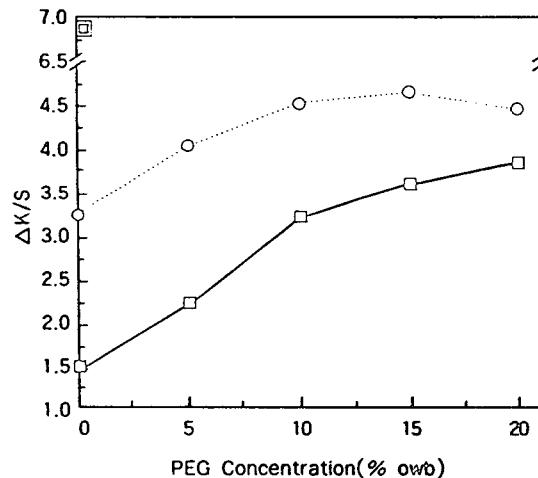


Fig. 12. Effect of fixation method on K/S value of ramie treated with 5% glyoxal and PEG 600, and dyed with 3%owf Direct Red 80.

□ pad-dry-cure ○ wet-fixation □ untreated

산성 graft가 형성되므로 염기성 염료에 대한 친화력이 증가하고 가교제와 함께 triethanolamine을 첨가할 경우 아민 graft가 형성되어 산성염료에 대한 친화력이 증가하며 중합처리로 가교를 형성한 경우에는 분산염료에 대한 친화력이 증가한다고 하였다. 본 실험에서는 PEG 처리에 의해 섬유가 팽윤되

어 염료침투가 용이해지고 염료와의 친화력도 증가하여 염색성이 향상되리라 예상하여 이들의 염색성의 변화를 살펴보았다.

Fig. 12과 Fig. 13에 나타난 결과에 의하면 PEG의 농도가 증가할수록 K/S가 증가하였다. 이는 PEG농도가 증가할수록 섬유가 팽윤되고 섬유내 OH기가 증가하여 염료와의 친화력이 향상되어 염착량이 증가한 것으로 판단된다. 또한 분자량이 큰 Direct Red 80에 비해 분자량이 작은 Direct Red 81의 K/S 값이 더 높게 측정되었다. 이는 이전의 연구에서 glycol을 첨가한 직물은 분자량이 큰 염료에 대한 친화력이 커서 염료분자의 크기가 클수록 K/S값이 크다는 연구결과가 있었지만¹²⁾ 저마 직물의 경우 염료분자의 크기가 작을수록 팽윤된 섬유내부로 침투가 용이함을 알 수 있었다. 왜냐하면 가교가 물에서의 팽윤을 제한시키기 때문에 분자량이 큰 염료는 섬유내부로 들어오기가 어렵기 때문인 것으로 생각된다.

1-3. 열적 성질의 변화

PEG 농도 증가에 따른 열적성질을 살펴보면 Fig. 14, Fig. 15와 같다. PEG의 농도가 증가할수록 잔류

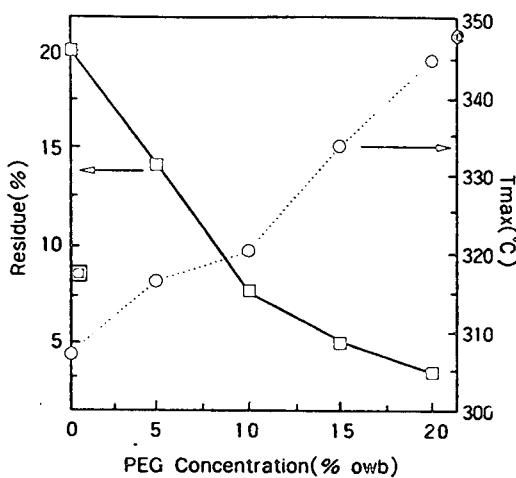


Fig. 14. Effect of concentration of PEG600 on thermal properties of ramie treated with 5% glyoxal.
 □ residue(untreated) ○ Tmax(untreated)

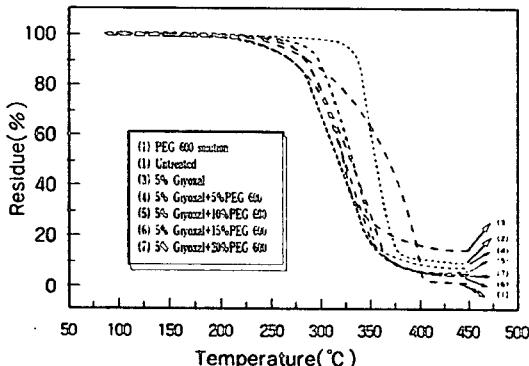


Fig. 15. TGA curves of ramie treated with 5% glyoxal and various concentration of PEG 600.

량은 감소하고 Tmax는 증가하여, PEG농도가 증가 할수록 가교도가 점차 감소하는 것을 나타낸다. PEG 10%이상 첨가 시에는 잔류량이 미처리 시료보다 감소하였는데 이는 저마 직물에 흡착된 PEG의 분해에 의해 셀룰로오스의 열분해가 촉진되어 휘발성 물질을 더 많이 생성하기 때문으로 추정된다.

1-4. 열전도율의 변화

Thermolabo II를 사용하여 PEG 농도 증가에 따

른 직물의 열전도율의 변화를 측정하였다. 직물의 열전도율은 PEG의 농도가 0%, 5%, 10%, 15%, 20%로 증가할수록 1.93×10^{-4} W/mK, 2.27×10^{-4} W/mK, 2.33×10^{-4} W/mK, 2.58×10^{-4} W/mK, 2.78×10^{-4} W/mK로 증가하였다. 이는 PEG가 고온에서 흡열반응을 하는 흡습물질로 공기중의 수분을 흡습하여 직물의 열전도율을 증가시킨 것으로 생각된다. 따라서 PEG 첨가 직물은 여름철 의복감으로 사용하기 적합한 것으로 판단된다.

2. 고착방법에 따른 영향

2-1. 물리적 성질의 변화

Hollies와 CetshellTM에 의해 고안된 wet-fixation 법은 밀폐된 비닐백내에서 건조 시 형성된 steam에 의해서 수지가 섬유내부로 균일하게 침투하도록 해줄 뿐만 아니라 수지의 가수분해와 섬유표면으로의 재이동을 감소시키고 섬유를 팽윤시켜 섬유내부에 수지가 고착될 수 있도록 해준다. 따라서 방추가공에 wet-fixation법을 사용하면 반응의 균일성이 증가하여 강도가 향상될 수 있으리라 예상되어 글리옥실 방추가공 저마 직물의 고착방법에 따른 영향을 살펴보았다.

Fig. 3에서 전방추도(CWRA)는 wet-fixation법을 사용할 경우 pad-dry-cure법에 비해 낮은 값을 나타내었는데 이는 wet-fixation에 의해서 섬유가 팽윤된 상태에서 분자간에 가교를 형성하게 되므로 가교 길이가 길어져 건조 시 탄성이 감소하기 때문이다. Fig. 4에서 습방추도(WWRA)는 PEG 600을 첨가하지 않았을 때에는 습식고착에 의한 팽윤으로 pad-dry-cure법에 비해 wet-fixation법이 더 높았으나, PEG 600을 첨가하면 PEG 600에 의해서도 섬유내부의 팽윤이 일어나기 때문에 pad-dry-cure법이 더 높게 나타났다. 인장강도와 인열강도 유지율은 Fig. 5와 Fig. 6에서 보여지는 것처럼 wet-fixation법으로 처리한 경우 pad-dry-cure법에 비해 강도가 향상되었다. 이는 섬유 팽윤에 의해 약재가 섬유내부로 더욱 고르게 분포되어 응력의 집중이 완화되었기 때문으로 추정된다.

Fig. 7에서 굴곡길이의 변화를 보면 wet-fixation 법을 사용할 경우 pad-dry-cure법에 비해 낮은 값

을 가져서 더 유연한 성질을 띠는 것을 알 수 있다. Fig. 9에서 백도는 PEG농도가 증가함에 따라 증가하였으나 wet-fixation법으로 처리한 경우 pad-dry-cure법에 비해 낮았는데 이는 장시간 습식 처리시 가교도가 떨어져서 직물에 미반응 알데히드기가 존재하기 때문인 것으로 생각된다.

본 실험에서 고착방법에 따른 방추가공 저마 직물의 물성 변화를 살펴본 결과, PEG 600을 첨가하지 않았을 경우에는 wet-fixation법으로 글리옥살을 고착시킬 때 방추도와 강도유지율이 우수하였다. 그런데 PEG 600을 첨가한 경우에는 pad-dry-cure법과 비교하여 wet-fixation법에 의해 저마 직물의 방추도가 10도정도 감소하고, 인장·인열강도 유지율은 조금 증가하였으며 PEG 농도가 증가할 수록 wet-fixation법에 의한 효과는 감소하였다. 따라서 PEG 600을 첨가하지 않았을 때는 wet-fixation법이 더 효과적이며 PEG 600을 10%이상 첨가할 경우에는 PEG 600에 의해 섬유가 팽윤되어 pad-dry-cure법에 의해서도 wet-fixation법과 같은 효과를 얻을 수 있다고 생각된다.

2-2. 수착성질 및 염색성의 변화

Fig. 10와 Fig. 11에 의하면 wet-fixation법을 사용할 경우 pad-dry-cure법에 비해 흡수성과 수분율이 높았다. Fig. 13과 Fig. 14의 직물의 염색성 비교 결과를 살펴보면 Direct Red 80과 Direct Red 81 모두 wet-fixation법으로 처리한 경우 섬유팽윤에 의하여 염료침투가 용이해져 pad-dry-cure법에 비해 염착량이 더 높았다.

2-3. α -셀룰로오스 함량

가교제와 첨가제의 사용 시 섬유 손상정도를 살펴보기 위해 α -셀룰로오스 함량을 측정하여 Table 2에 나타내었다. 가공처리하기 전의 시료와 비교해 보면 첨가제 없이 가교제로서 글리옥살만을 사용했을 때에는 산축매에 의해 일부 가수분해가 일어나 α -셀룰로오스함량이 줄어들고 헤미 셀룰로오스함량이 증가하였다. 가교제와 함께 15%의 PEG 600을 첨가한 경우에는 첨가하지 않았을 때 보다 α -셀룰로오스함량이 증가하였으며 wet-fixation법을 사용한

경우 좀 더 증가하여 섬유손상이 적게 일어남을 보여준다.

Table 2. Contents of α -Cellulose in ramie treated with glyoxal and PEG 600

| Sample | α -cellulose (%) |
|--|-------------------------|
| Untreated | 99.14 |
| 5% Glyoxal | 95.72 |
| 5% Glyoxal+15% PEG 600 (pad-dry-cure) | 95.86 |
| 5% Glyoxal+15% PEG 600 (wet-fixation) | 96.20 |

IV. 결 론

무포름알데히드 가공제인 글리옥살을 이용한 저마 직물의 방추가공시 방추성을 향상시키고 강도의 손실을 줄일 수 있도록 최적의 고착방법 및 PEG 농도변화에 따른 영향을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

고착방법에 따른 방추가공 저마 직물의 물성 변화를 살펴보면 PEG 600을 첨가하지 않았을 때에는 pad-dry-cure법에 비해 wet-fixation법으로 글리옥살을 고착시킨 경우 방추도와 강도 유지율이 우수하였다. 그러나 PEG 600을 10%이상 첨가한 경우에는 pad-dry-cure법에 의해 우수한 방추성을 얻을 수 있었으며 wet-fixation법과 비슷한 수준으로 강도를 유지시킬 수 있었다. 굴곡길이는 pad-dry-cure법에 비해 낮은 값을 가져서 wet-fixation법을 사용할 경우 더 유연한 성질을 띠었다.

PEG의 농도증가에 따른 방추가공 저마 직물의 물성 변화를 살펴보면 방추도와 강도 유지율이 증가하였으며 유연도와 백도가 향상되었다. 강도 유지율은 PEG의 첨가에 의해 섬유가 팽윤되어서 가교반응의 균일성이 증가하여 장력의 분포가 원활해지므로 향상되었다. 굴곡길이는 PEG 농도증가에 따라 점점 감소하여 직물이 유연해짐을 나타내었으며 백도는 PEG가 직물에 남아있는 미반응 알데히드와 반응하여 황변을 막아주므로 PEG농도증가에 따라 향상되었다. 수착 성질과 염착성도 PEG 농도가 증

가할수록 증가하였다.

따라서 본 연구에서 밝혀진 최적조건에서 친환경적인 방추가공제인 글리옥살과 함께 PEG를 사용하여 저마 직물의 방추도 뿐만 아니라 강도, 색상, 촉감 및 염색성 등을 현저히 향상시킬 수 있었으므로 본 연구결과는 향후, 실용적이며 고부가치를 지닌 마직물의 생산에 상업적으로 응용가능성이 높을 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 핵심전문 연구비(981-1109-043-1)지원으로 수행하였으며 지원에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. 안영무, "섬유학", 學文社, 1995.
2. 오경화, 홍경화, "글리옥살을 이용한 마직물의 무포름 알데히드 방추가공(제1보)", 한국의류학회지, 22(8), 12-20(1998).
3. 이돈원, "마직물의 Wash and Wear 가공", 서울대학교 석사학위논문(1997).
4. 張炳浩, 朴炳基의 4인, "纖維加工學", 螢雪出版社, 1997.
5. Choi, H., Mahmood, T., Li, J. D., and Schlup, J., "Carbodiimide Catalysis in Cross-Linking of Cotton Cellulose with 1,2,3,4-Butanetetracarboxylic Acid", *J. Appl. Poly. Sci.*, 55, 375-382(1995).
6. Gonzales, E. J. and Guthrie, J. D., "Crosslinking Cotton Cellulose With Glyoxal Reaction Products", *Am. Dyest. Repr.*, 58, 27-29(1969).
7. Welch, C. M. and Danna, G. F., "Glyoxal as a Non Nitrogenous Formaldehyde-Free Durable Press Reagent for Cotton", *Text. Res. J.*, 52, 149-157(1982).
8. Welch, C. M., "Glyoxal as a Formaldehyde-Free Durable Press Reagent for Mild Curing Applications", *Text. Res. J.*, 53, 181-186(1983).
9. Welch, C. M. and Peters, J. G., "Low, Medium, and High Temperature Catalyst for Formaldehyde-Free Durable Press Finishing by the Glyoxal-Glycol Process", *Text. Res. J.*, 57, 351-356(1987).
10. Xiang, J., "In-situ of Polymerization and Crosslinking for Improvement of Ramie Performance", Master Thesis, University of Maryland(1991).
11. Welch, C. M., "Formaldehyde-Free Durable Press Finishing of Cotton", *AATCC*, 16, 39-44(1984).
12. Blanchard, E. J. and Reinhart, R. H., "Dyeing of Crosslinking Cotton Containing Glyoxal Additives", *AATCC*, 24, 13-17(1992).
13. Harper Jr., R. J., U. S. Patent 4,780,102, 1988.
14. Oh, K. W., Jung, E. J., and Choi, H. M., "Nonformaldehyde Crease-Resistant Finishing of Ramie with Glyoxal in the presence of Swelling Agents", *Textile Res. J.*, accepted(1999).
15. Welo, L. A., Ziifle, H. M., and McDonald, A. W., *Text. Res. J.*, 22, 261-273(1952).
16. Nelson, M. L. and Rousselle, M. A., "Properties of Durable Press Cotton Fabrics related to swellability", *Textile Res. J.*, 43, 218-227(1973).
17. Carr, J. H., Tripp, V. W., and Orr, R. S., "Yarn Untwisting as a Rapid Test of Cotton Swelling in Various Reagents", *Text. Res. J.*, 32, 1041-1042(1962).
18. Hollies, N. R. S. and Getchell, N. S., "Wet Fixation process for Improved Durable Press Cotton", *Text. Res. J.*, 37, 70-76(1987).
19. Gagliardi, D. D. and Wehner, A., "Influence of Swelling and Monosubstitution On the Strength of Cross-Linked Cotton", *Text. Res. J.*, 37, 118-128(1987).