

## BTCA를 이용한 텐셀의 방추성 및 DP성

양인영 · 송화순

숙명여자대학교 의류학과

### The Wrinkle Resistance and DP Rating of Tencel Treated with BTCA

In Young Yang · Wha Soon Song

Dept. of Clothing & Textiles, Sookmyung women's Univ.  
(2004. 4. 29. 접수)

#### Abstract

The purpose of this study is to develop wrinkle recovery property, DP rating of Tencel by using BTCA(1,2,3,4-butanetetracarboxylic acid) and MgCl<sub>2</sub> that does not make water pollution. The adoptable condition to improve the wrinkle resistance and DP rating was determined 10% BTCA(o.w.f), 3% catalyst(o.w.f), 0.5% softener(o.w.f), 5min padding time, 180°C curing temperature, 2min curing time and pH 2.7. It was proven that ester groups were formed and cross-links increased by treating Tencel with BTCA. By XPS diffraction, Tencel treatment using BTCA was proved not to affect crystal formation.

**Key words:** Tencel, BTCA, Wrinkle recovery, DP rating, Crystal formation; 텐셀, BTCA, 방추도, DP성, 결정형성

## I. 서 론

텐셀(Tencel)은 리오셀(Lyocell)계로 'High Tenacity Cellulose Fiber'에서 딴 상호명이다. 제조공정 중 용제인 산화아민(NMMO)을 거의 모두 회수, 재사용(99.5% 이상)함으로써 폐수를 최소로 줄일 수 있고 인체에 해가 전혀 없으며 폐기 시 생분해성이 우수한 장점을 가진 무공해 섬유이다(방운혁 외, 2000). 텐셀의 특성은 높은 중합도가 유지되어 결정화도와 배향성이 우수하다. 특히 건조상태의 인장강도는 레이온보다 강하고, 습윤강도가 3.9~4.8(g/d)로 건조강도의 약 85%를 유지하며, 물세탁 시 수축이 거의 일어나지 않는다. 따라서 21세기 꿈의 섬유라 불리며, 텐셀에 대한 연구가 이루어지고 있다. 그러나 텐셀에 대한 연구는 거의 바이오 가공에 관한 것으로, 원단상태에서 가공 전에 생기는 주름 및 착용 중 생기는 주름을 보완할 수 있는 방추성 및 DP성 향상에 대한 연구는 부족하여, 이에 대한 연구가 필요하다.

육은영, 배현숙(2002)에 의하면 텐셀 직물에 키토산

을 처리하여 가교제로 glutaraldehyde를 처리한 결과, 키토산의 농도가 증가함에 따라 아미노기가 증가하여 금속이온 흡착능력이 향상되고, 가교제의 농도가 증가함에 따라 방추성이 향상되었음을 보고하였다. 면직물에 BTCA를 처리한 결과 BTCA 처리농도가 증가하면 직물 내 가교가 형성되어 개각도가 증가한다고 보고하였다(최연주, 유효선, 2002; 이정남 외, 1997).

따라서 본 연구에서는 텐셀의 방추성, DP성 향상을 목적으로 포름알데히드를 함유하지 않고 방추효과가 우수하다고 알려진 BTCA와 수질오염을 일으키지 않는 염화마그네슘을 촉매로 사용하여 비결정 영역에 가교결합을 형성시켜 방추성, DP성 등 텐셀의 물성을 향상시키기 위한 최적조건을 제시하고자 한다.

## II. 실 험

### 1. 시료 및 시약

본 연구에 사용된 시험편은 텐셀 100%인 직물(주)

Table 1. Characteristics of 100% Tencel Fabrics

Fabric	Yarn No.(s)	Fabric counts(threads/inch)	Gauge(inch)	Weight(g/m <sup>2</sup> )	Thickness(mm)
Woven(1/2 twill)	30	126×76	-	289	0.39
Knit(pique)	30	-	28	185	0.57

동국방직)과 편성물((주)용정실업) 2종류로 미가공 원포를 사용하였다. 이들 시험포의 특성은 <Table 1>과 같다. 텐셀 시험포는 정련하여 사용하였다.

본 연구에 사용된 가공제는 BTCA(1,2,3,4-butanetracarboxylic acid, Aldrich chemical Co.), 촉매제는 염화마그네슘(Seoul industry chemical Co.), 유연제는 비이온계로 SILSOFT AM-200(Shilla chemical Co.)을 사용하였고, 침투제는 로드유(Samsung commercial Co.)를 사용하였다. 미반응 카복시기 측정에는 수산화나트륨(Ducksan pure chemical Co.), 염산(Ducksan pure chemical Co.), 페놀프탈레인지시약(Ducksan pure chemical Co.)을 사용하였다.

## 2. 실험방법

### 1) BTCA 처리

텐셀에 BTCA 처리 시 방추성을 향상시키는 최적 조건을 설정하기 위하여 BTCA의 농도 1, 5, 10, 15, 20%(o.w.f), 촉매의 농도 1, 3, 5, 7, 9%(o.w.f), 유연제의 농도 0.05, 0.1, 0.5, 1, 1.5%(o.w.f)로 변화시켜 처리하였으며, 침투제인 로드유는 1.5%(o.w.f)를 사용하였다. 처리조건으로 침지 시간 1, 3, 5, 10, 15min, 용액의 pH를 2.1, 2.4, 2.7, 3.0, 3.3로 변화시켜 침지 후, 픽업률(pick-up)이 80%가 되도록 균일하게 짜주고, 85°C에서 5분간 예비건조하여 큐어링 온도를 135, 150, 165, 180, 195°C로 변화시켜 2분 동안 큐어링하였다. 미반응된 금속염을 제거하기 위해 0.1N NaOH 용액에 20분간 침지 후, 증류수로 여러 번 수세하고, 85°C에서 5분간 건조 후, 자연건조 하였다.

### 2) 방추도 측정

처리조건에 의한 방추도는 미처리포 및 처리포를 20°C, 65% R.H. 상태에서 24시간 컨디셔닝한 후, KS K 0550에 준하여 몬산토시험기(Monsanto wrinkle recovery tester, Han Won Testing Machine Co.)를 사용하여 측정하였으며, 경·위사 방향의 개각도의 합(Wrinkle Recovery Angle 이하 WRA과 합)으로 나타내었다.

### 3) DP성 및 세탁내구성 측정

DP성 및 세탁내구성은 BTCA 농도를 1, 5, 10, 15, 20%(o.w.f)로 변화시키고, MgCl<sub>2</sub> 3%(o.w.f), SILSOFT AM-200 0.5%(o.w.f), 침지시간 5분, 큐어링 온도 180°C, 큐어링 시간 2분으로 처리하여 측정하였다. AATCC test method 124-1984에 준하여 시험포를 세탁횟수(5, 10, 15, 20회)에 따라 세탁 한 후, 시험편의 길모양을 표준판과 비교하여 기준에 따른 DP 등급을 판정하였다.

### 4) 무게 증가량 및 카복시기 함량 측정

BTCA 농도를 1, 5, 10, 15, 20%(o.w.f)로 변화시키고, MgCl<sub>2</sub> 3%(o.w.f), SILSOFT AM-200 0.5%(o.w.f), 침지시간 5분, 큐어링 온도 180°C, 큐어링 시간 2분으로 처리하여 무게증가량, 카복시기량 및 에스터 결합량을 측정하였다.

#### ① 무게증가량 측정

BTCA 처리포의 무게증가량은 직물 내 BTCA의 양을 추정된 값으로 20°C, 65% R.H.에서 24시간 이상 컨디셔닝한 후 무게를 측정하여 다음 식에 의해 구하였다.

$$\text{무게증가량(\%)} = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100$$

W<sub>2</sub> : BTCA 처리 후 무게

W<sub>1</sub> : BTCA 처리 전 무게

#### ② 카복시기량 측정

카복시기량은 T. G. Allen(1994)의 알칼리 적정법으로 측정하였다. 측정방법은 미처리포 및 처리포 1~2g을 95°C에서 2시간 진공 건조 후, 200ml 증류수에 넣고 warring blender(Wonjin industrial Co.)를 사용하여 분쇄하였다. 이 액상에 페놀프탈레인 지시약을 1~2방울 떨어뜨리고, 0.1N 수산화나트륨 용액 10ml를 첨가하여 상온에서 30분간 교반하였다. 지시약의 색이 소멸되면 0.1N 수산화나트륨 용액 10ml를 재첨가하여, 30분간 교반한다. 교반한 용액은 0.1N 염산 용액으로 적정하여 카복시기 함량(mmol/g)을 측정하였다.

③ 에스터결합량

BTCA 처리농도에 의한 에스터 결합량은 처리포의 무게증가량과 미반응 카르복시기 함량의 차이로부터 구하였다.

5) 구조분석

① 적외선 분광 분석

BTCA에 의한 텐셀의 가교결합을 확인하기 위해 처리포를 0.1N NaOH 용액에 넣고 상온에서 4시간 동안 교반한 다음, 진공 건조시켜 KBr pellet으로 만든 후, 퓨리어 적외선 분광분석기(Elmer 2000 FT-IR, U.S.A, 이하 FT-IR로 함)로 진동피크를 측정하였다.

② XPS 분석

BTCA 처리포의 결정구조는 처리포를 분말상태로 하여 X선 회절 분석법(Rigaku D/max IIIA, Germany, 이하 XPS로 함)으로 분석하였다. 분석조건은 가속전압 40kV, 전류 40mA로 하여 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. BTCA 처리조건에 의한 방추도

BTCA 처리 시 섬유 내 셀룰로오스 분자의 하이드록시기와 가교결합이 형성되어 방추성이 부여된다.

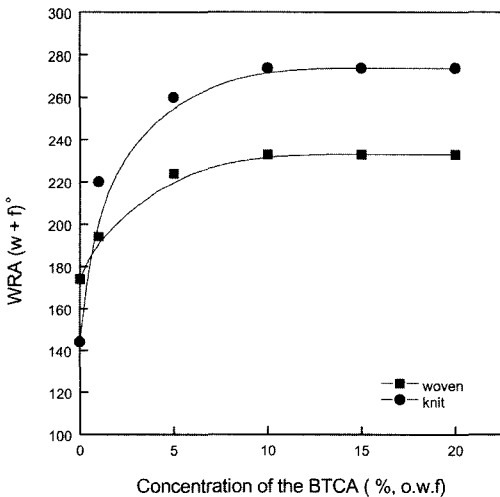


Fig. 1. WRA according to the concentration of BTCA (MgCl<sub>2</sub> 3%(o.w.f), SILSOFT AM-200 0.5%(o.w.f), Padding Time 5min, Curing Temperature 180 °C, Curing Time 2min)

방추성을 나타내는 개각도는 구김회복각도를 의미한다. BTCA 처리 시 반응조건에 따른 방추도의 차이가 발생하므로 최적의 방추효과를 갖는 가공조건의 규명이 요구된다.

<Fig. 1>은 BTCA 처리농도에 따른 방추도를 나타낸 것으로, BTCA 처리농도가 증가함에 따라 방추도는 증가되었다. 그러나 10% 이상에서 방추도는 일정하게 나타나므로, BTCA 처리농도는 10%가 적당하다고 생각된다.

<Fig. 2>는 BTCA 처리 시 촉매의 농도에 따른 방추도를 나타낸 것이다. 방추도는 직물과 편성물 모두 염화마그네슘의 농도 3%까지 급격히 증가하였으나, 그 이상의 농도에서는 일정한 경향을 유지하였다. 따라서 BTCA와 텐셀 간 가교반응 시 촉매농도는 3%가 최적임을 알 수 있다.

<Fig. 3>는 BTCA 처리 시 유연제의 처리 농도에 따른 방추도를 나타낸 것으로 유연제 농도가 증가함에 따라 방추도는 급격히 증가하였으나, 0.5% 이상의 농도에서는 더 이상 증가가 나타나지 않으므로, 유연제 농도는 0.5% 사용이 바람직하다.

<Fig. 4>은 BTCA 처리 시 침지 시간에 따른 방추도를 나타낸 것으로, 침지 시간이 증가할수록 방추도는 증가하여 5분 침지 시 가장 우수한 방추성을 나타냈다. 그러나 5분 이상의 침지에서는 오히려 감소하는 경향으로, 침지 시간은 5분 정도가 적당하다. 이는

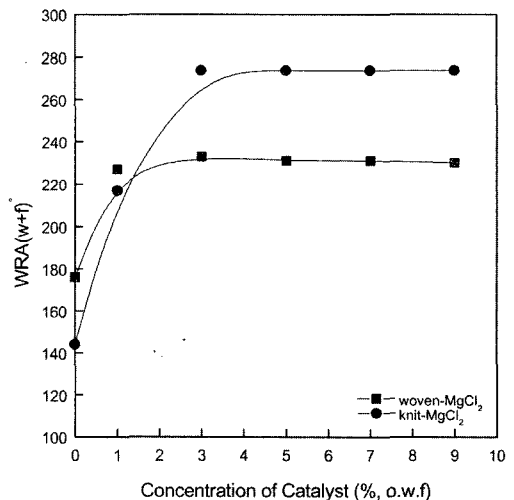


Fig. 2. WRA according to the concentration MgCl<sub>2</sub> (BTCA 10%(o.w.f), Catalyst 3%(o.w.f), SILSOFT AM-200 0.5%(o.w.f), Padding Time 5min., Curing Temperature 180°C, Curing Time 2min.)

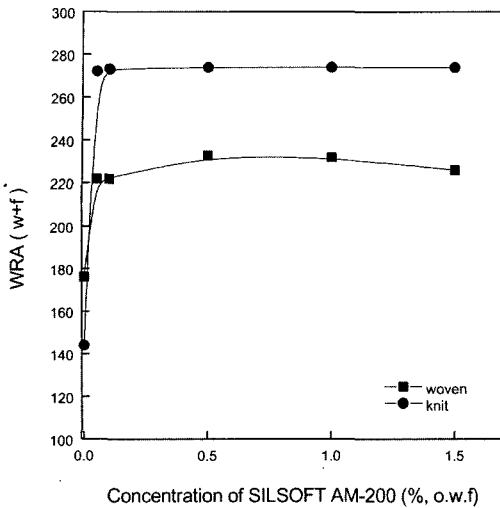


Fig. 3. WRA according to the concentration of SILSOFT AM-200(BTCA 10%(o.w.f), MgCl<sub>2</sub> 3%(o.w.f), Padding Time 5min., Curing Temperature 180°C, Curing Time 2min.)

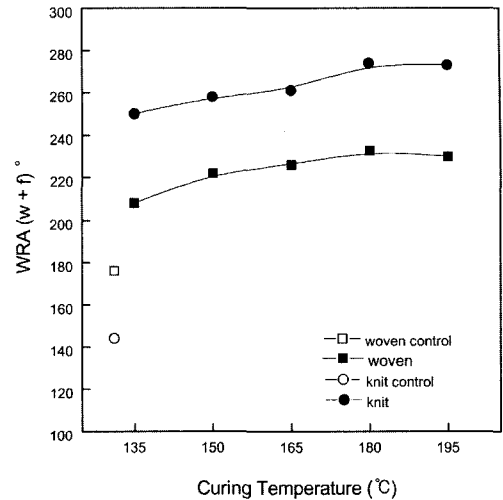


Fig. 5. WRA according to the Curing Temperature (BTCA 10% (o.w.f), MgCl<sub>2</sub> 3%(o.w.f), SILSOFT AM-200 0.5% (o.w.f), Padding Time 5min., Curing Time 2min.)

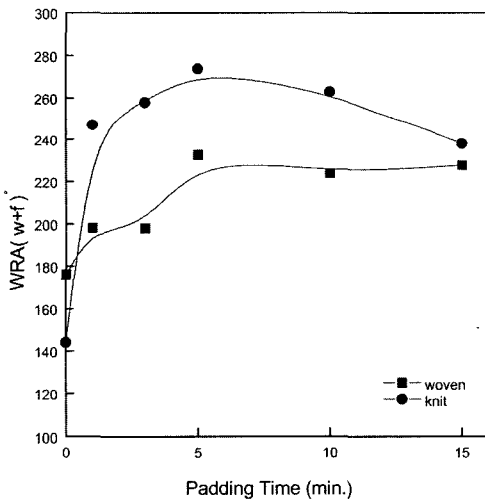


Fig. 4. WRA according to the padding time(BTCA 10%(o.w.f), MgCl<sub>2</sub> 3%(o.w.f), SILSOFT AM-200 0.5%(o.w.f), Curing Temperature 180°C, Curing Time 2min.)

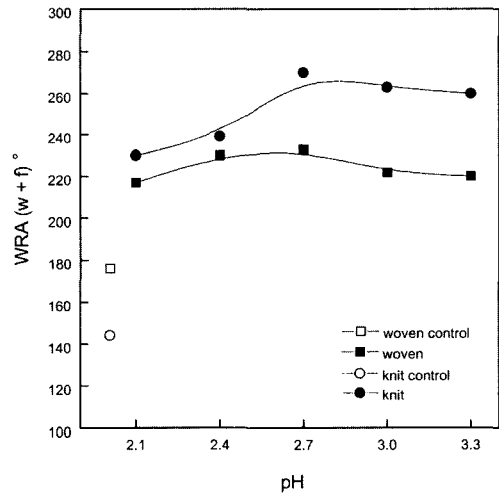


Fig. 6. WRA according to the pH(BTCA 10%(o.w.f), MgCl<sub>2</sub> 3%(o.w.f), SILSOFT AM-200 0.5%(o.w.f), Padding Time 5min., Curing Temperature 180°C, Curing Time 2min.)

침지 시간이 지나치게 길어지면 BTCA 처리 시 섬유가 취화되기 때문으로 생각된다.

<Fig. 5>은 BTCA 처리 시 큐어링 온도에 따른 방추도를 나타낸 것으로, 방추도는 온도가 증가함에 따라 점차 증가되었으며, 180°C 이상에서는 일정한 경향을 나타냈다. 따라서 큐어링 온도는 180°C가 적당하다.

<Fig. 6>은 BTCA 처리 시 pH 변화에 따른 방추도

를 나타낸 것으로, 산이나 염기를 첨가하지 않는 가공액의 pH 2.7일 때 방추도가 가장 높게 나타났으며, 이는 면 셀룰로오스의 경향과 같은 결과이다(이찬민, 최철호, 1997). 따라서 pH 2.7에서 처리 시 가장 우수한 방추성을 부여시킬 수 있다.

이상 방추도를 측정된 결과 BTCA 처리 시 가장 우수한 방추성을 부여할 수 있는 최적조건은, BTCA

농도 10%, 촉매 농도 3%, 유연제 농도 0.5%, 침지 시간 5분, 큐어링 온도 180°C, 처리액의 pH 2.7이다.

2. BTCA 처리농도에 의한 DP성 및 세탁내구성

<Fig. 7-8>은 BTCA 처리농도 및 세탁 횟수에 따른 DP성을 판정한 결과이다.

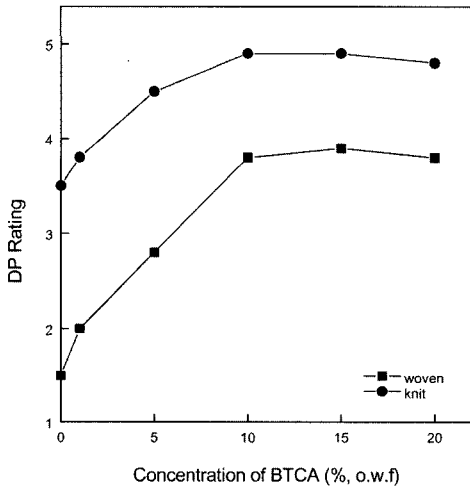


Fig. 7. DP rating according to the concentration of BTCA(MgCl<sub>2</sub> 3%(o.w.f), SILSOFT AM-200 0.5%(o.w.f), Padding Time 5min., Curing Temperature 180°C, Curing Time 2min.)

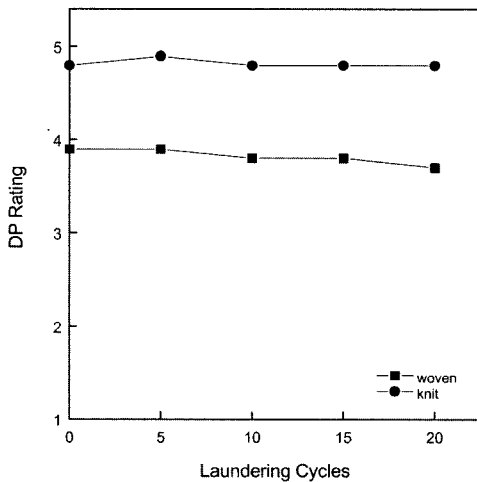


Fig. 8. DP rating according to the laundering cycles (BTCA 10%(o.w.f), MgCl<sub>2</sub> 3%(o.w.f), SILSOFT AM-200 0.5%(o.w.f), Padding Time 5min., Curing Temperature 180°C, Curing Time 2min.)

<Fig. 7>에 나타난 바와 같이 대체적으로 편성물이 직물보다 DP성이 크게 나타났으나, BTCA 농도에 따른 증가폭은 직물에서 크게 나타났다. 이는 편성물은 섬유와 실이 헐겁게 접촉하고 있어 구김이 잘 생기지 않는 특성으로, 직물에서 보다 효과적으로 DP성이 향상되었다고 생각된다. 또한 DP성은 직물과 편성물 모두 미처리포보다 BTCA 처리포에서 크게 나타났다. 한편 BTCA 농도 10% 이상에서 DP성이 약 4급 이상의 수준으로 향상되었다. <Fig. 8>에 나타난 바와 같이 적정조건에서 BTCA 처리 시, 직물과 편성물 모두 20회까지 세탁 횟수가 증가하여도 DP성은 떨어지지 않았다. 따라서 텐셀에 BTCA 처리 시 직물과 편성물 모두, 세탁 후에도 형태안정성이 유지되어 세탁내구성이 우수함을 알 수 있다.

3. 무게증가량 및 카복시기 함량 측정

1) 처리포의 무게증가량

<Fig. 9>는 BTCA 처리농도에 따른 무게증가량을 측정한 결과이다. 그림에 나타난 바와 같이, BTCA 농도가 증가됨에 따라 처리포의 무게도 비례하여 증가하였다. 이는 BTCA 농도가 증가할수록 가교결합의 정도가 커져 처리포의 무게증가량이 커졌기 때문이다. 또한 편성물이 직물보다 무게 증가가 크게 나타났는데, 이는 BTCA가 편성물의 유연한 실 사이에 더 용이하게 침투되었기 때문으로 생각된다.

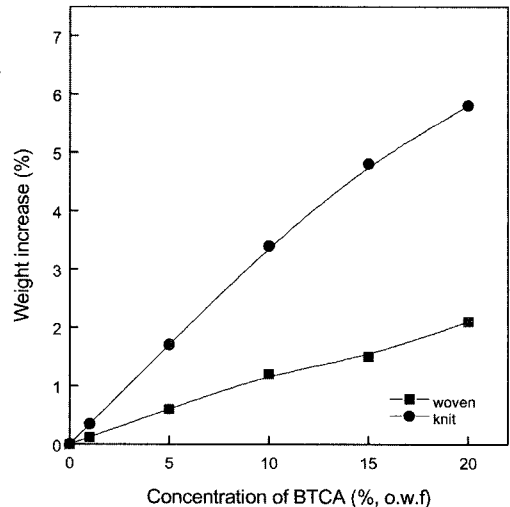


Fig. 9. Weight increase of tencel treated with BTCA

2) 처리포의 카복시기 함량

<Fig. 10>은 알칼리 적정법을 통해 카복시기 함량을 측정된 결과이다. 그림에 나타난 바와 같이 BTCA 처리농도가 증가할수록 처리포의 카복시기 함량은 비례하여 증가하였으며, 편성물의 경우 직물보다 증가폭이 크게 나타났다. 이는 <Fig. 9>에 나타난 증가경향과 같은 결과로, 편성물의 경우 무게증가량이 크게 증가된 만큼 미반응 카복시기가 더 많이 존재하는 것을 알 수 있다.

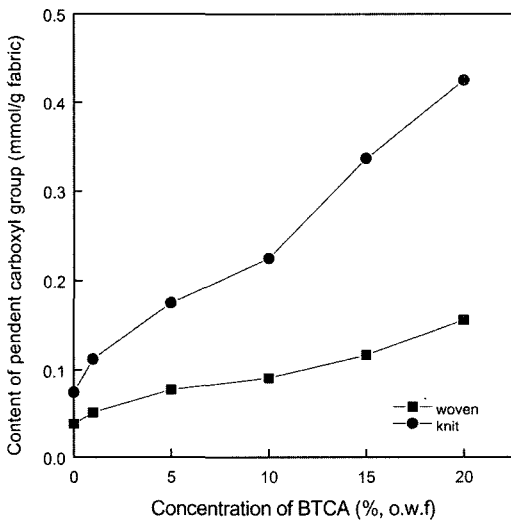


Fig. 10. Pendent carboxyl group according to the concentration of BTCA

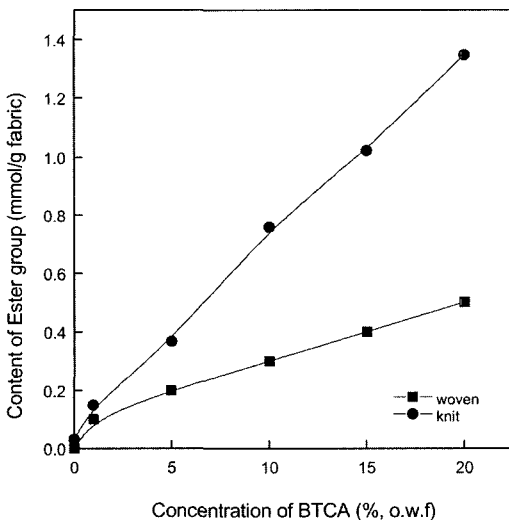


Fig. 11. Ester group according to the concentration of BTCA

3) 처리포의 에스터 결합량

<Fig. 11>은 BTCA 처리 전·후의 무게증가량과 미반응 카복시기의 함량 차이로부터 에스터결합의 양을 구한 결과이다. 그림에 나타난 바와 같이 BTCA 처리농도가 증가할수록 처리포 내 에스터결합은 비례하여 증가하는 것으로 나타났으며, 이는 선행연구(최연주, 유효선, 2002)와 일치한다. 특히 편성물의 경우 에스터화 반응을 시키면 에스터 결합이 직물보다 증가하였다. 이는 무게증가량과 일치하는 결과로, 같은 농도의 BTCA 처리 시 편성물은 직물보다 에스터 결합량이 큰 것을 알 수 있다.

4. 구조분석

1) FT-IR 분석

<Fig. 12~13>은 미처리포와 BTCA 처리농도에 따른 직물과 편성물의 FT-IR 측정결과로, 600~4000cm<sup>-1</sup>의 전체 영역 중 1000~2000cm<sup>-1</sup>까지의 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다. BTCA 처리포를 0.1N 수산화나트륨용액으로 처리하면 카복시기가 카르복시산염으로 전환되어 에스터 카르보닐 피크와 카복시기의 카르보닐 피크가 분리된다. 에스터 카르보닐 피크는 1730cm<sup>-1</sup> 부근에서 나타나며, 카복시기의 카르보닐 피크의 위치는 염에 의해 카르복시산염으로 1580cm<sup>-1</sup> 부근에서 나타난다(Chales Q. Yang, 1996).

<Fig. 12~13>에 나타난 바와 같이 직물과 편성물 모두

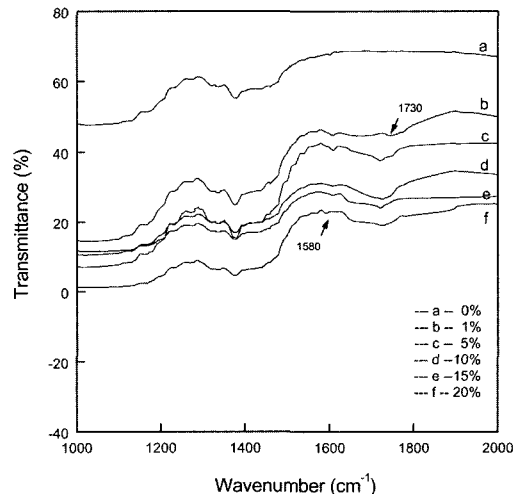


Fig. 12. FT-IR spectrum of woven according to the concentration of BTCA

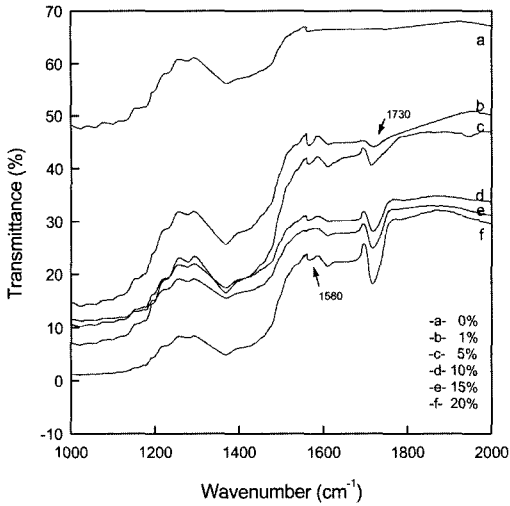


Fig. 13. FT-IR spectrum of knit according to the concentration of BTCA

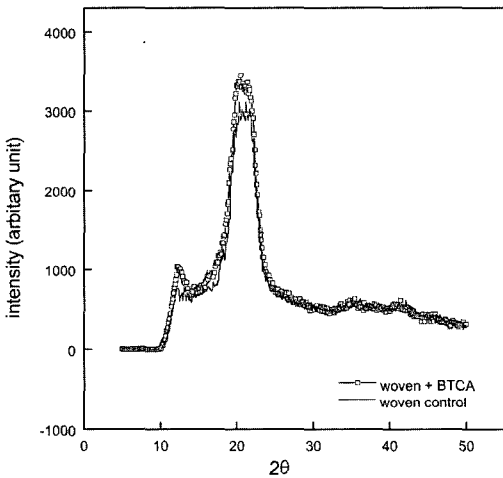


Fig. 14. Wide angle X-ray scattering patterns of woven treated with BTCA(BTCA 10%(o.w.f), MgCl<sub>2</sub> 3%(o.w.f), SILSOFT AM-200 0.5%(o.w.f), Padding Time 5min., Curing Temperature 180°C, Curing Time 2min.)

미처리포는 에스터 결합의 카르보닐 피크가 1730cm<sup>-1</sup> 부근에서 나타나지 않았다. 처리포의 경우 1730cm<sup>-1</sup> 부근에서의 피크, 1580cm<sup>-1</sup> 부근에서의 피크가 나타나, BTCA 처리에 의한 에스터 결합 및 카복시기의 존재를 확인할 수 있었다. 또한 BTCA 농도가 증가됨에 따라 1730cm<sup>-1</sup> 피크의 강도가 커지므로, BTCA 농도가 증가할수록 에스터 결합량과 카복시기 함량이 증가하는 것을 알 수 있으며 이는 <Fig. 11>의 결과와 일치한다.

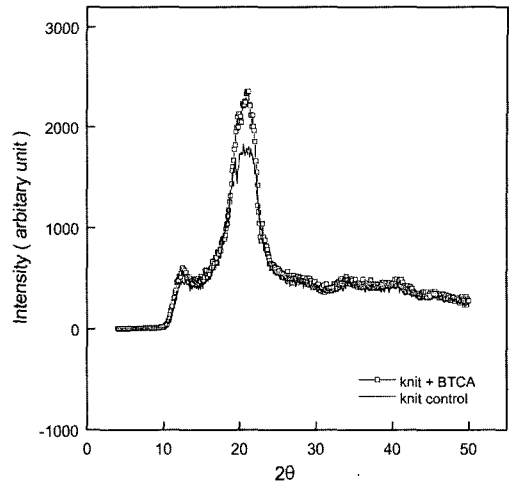


Fig. 15. Wide angle X-ray scattering patterns of knit treated with BTCA(BTCA 10%(o.w.f), MgCl<sub>2</sub> 3%(o.w.f), SILSOFT AM-200 0.5%(o.w.f), Padding Time 5min., Curing Temperature 180°C, Curing Time 2min.)

2) XPS 분석

<Fig. 14~15>는 BTCA 처리 유·무에 따른 직물과 편성물의 XPS 측정결과이다. <Fig. 14~15>에 나타난 바와 같이 미처리포 및 BTCA 처리포 모두, 셀룰로오스 II의 회절 피크인 2θ=11.8° 부근에서 101면의 회절피크, 20~22°에서 101면과 002면의 회절피크를 나타내었다. 따라서 BTCA 처리 전·후에 따른 결정구조의 회절형태가 유사하므로, 가교결합으로 인한 섬유내 결정 구조는 영향을 받지 않는 것으로 보인다.

IV. 결 론

본 연구의 목적은 포름알데히드를 생성시키지 않는 BTCA 가공제를 사용하여 텐셀의 비결정 영역에 가교결합을 형성시켜 방추성 및 DP성을 향상시키고자 하였다. 이를 위하여 BTCA 농도, 촉매의 종류, 촉매의 농도, 유연제 농도, 침지 시간, 큐어링 온도, pH 변화에 따른 방추도를 측정, 분석하여 BTCA 처리 시 최적조건을 설정하였다. BTCA 처리농도에 따른 DP성 및 DP성에 대한 세탁내구성을 비교, 분석하였으며, BTCA 처리포의 가교결합 및 결정영역의 변화를 확인하기 위하여 FT-IR분석과 XPS 분석을 하였고, 다음과 같은 결론을 얻었다.

BTCA 처리 시 우수한 방추효과가 나타난 최적조

건은 BTCA 농도 10%(o.w.f), 촉매 농도 3%(o.w.f), 유연제 농도 0.5%(o.w.f), 침지 시간 5분, 큐어링 온도는 180°C, pH 2.7이다. 적정조건에서 BTCA 처리 시 DP성은 직물과 편성물 모두 20회 세탁 후에도 4급 이상으로 형태 안정성을 유지하여 세탁내구성이 우수하였다. BTCA 처리포는 가교결합이 형성되어, 에스터 함량 및 카르복실기 함량은 BTCA 농도가 증가할수록 비례하여 증가되었으며, 이는 FT-IR spectrum에서 확인되었다. BTCA 처리 시 결정구조는 영향을 받지 않음이 XPS 분석을 통해 확인되었다.

### 참고문헌

- 방윤혁, 이기환, 조경래, 왕영수, 김한도, 조현욱. (2000). Lyocell 섬유 의 피브릴 제어와 미세구조(I). *한국섬유공학회지*, 37(12), 673-680.
- 이정남, 이의소, 고석원. (1997). BTCA에 의한 폴리에스터/면 혼방직물의 DP가공. *한국섬유공학회지*, 34(8), 517-523.
- 이찬민, 최철호. (1997). PTCA와 BTCA를 이용한 면셀룰루오스의 에스테르 가교화에 대한 pH의 영향(I). *한국염색가공학회지*, 9(5), 30-41.
- 육은영, 배현숙. (2002). 키토산 처리에 의한 텐셀직물의 개질기능화(II)-염색성의 변화. *한국염색가공학회지*, 14(3), 1-10.
- 최연주, 유효선. (2002). BTCA로 방추가공된 면직물의 미세기공구조 측정. *한국의류학회지*, 26(7), 1078-1084.
- Allen, T. G. (1994). Non-aqueous ester cross-linking of cotton cellulose. *Textile Research Journal*, 331-336.
- Yang, C. Q. (1996). Effect of pH on nonformaldehyde durable press finishing of cotton fabric : FT-IR spectroscopy study, part II: formation of the anhydride intermediate. *Textile Research Journal*, 63(12), 575-580.