

<연구논문(기술)>

비포름알데하이드계 수지 가공제 처리한 면직물의 물리화학적 특성 변화와 최적 처리 조건에 관한 연구

김한기[†] · 윤남식 · 허만우¹ · 김익수²

경북대학교 섬유시스템공학과, ¹경일대학교, ²신슈대학교

Physicochemical Properties of Non-Formaldehyde Resin Finished Cotton Fabric and their Optimal Treatment Condition

Han-Gi Kim[†], Nam-Sik Yoon, Man-Woo Huh¹ and Ick-Soo Kim²

Department of Textile System Engineering, Kyungpook National University, Daegu, Korea

¹Kyungil University, Gyeongsan, Korea

²Graduate School of Science and Technology, Shinshu University, Japan

(Received: June 5, 2012/Revised: June 12, 2012/Accepted: June 15, 2012)

Abstract: Cotton fabrics were treated with some commercial non-formaldehyde and low-formaldehyde resins, and then their effect on the physicochemical properties were respectively investigated including formaldehyde release, tear strength, shrinkage, and wrinkle recovery. Formaldehyde release less than 10ppm was obtained only by non-formaldehyde resin. Considering other factors, the optimal concentration of non-formaldehyde resin was shown to be 9-11%. In case of low-formaldehyde type, 5-7% resin concentration and curing temperature of 160~170°C were recommended for optimal finishing condition. The choice and combination of resins and catalysts were also important factors, and preliminary considerations before treating cotton fabrics with resins used in this study are also important to get much better results.

Keywords: non-formaldehyde resin, low-formaldehyde resin, formaldehyde release, tear strength, shrinkage, wrinkle recovery, DP finishing

1. 서 론

셀룰로오스계 섬유를 대표하는 면섬유는 합성섬유에 비해 태(態)가 좋고 흡수성이 우수하며 인간 친화적 의류용 천연소재라는 우수성으로 인해 오랫동안 사용되어 오고 있으나 세탁에 의한 형태안정성의 문제와 구김현상이 생기는 단점을 갖고 있다¹⁻⁴. 이러한 면직물의 형태안정성과 방추성의 단점을 보완하기 위하여 Easy-Care 가공, W&W(Wash-Wear) 가공, PP(Permanent Press)가공, DP(Durable Press)가공 등의 많은 연구가 오랫동안 이루어져 오고 있다¹⁻⁴. 그리고 이러한 가공 기술을 거쳐 DA(Double Action)가공, Post-Cure법을 활용한 VP(Vapor Phase)가공⁵, SSP(Super Soft Peachface)가공의 형상기억 가공법 등으로 발전해 왔다.

일반적으로 DP가공은 금속염 촉매나 산촉매 하에

서 가교용 수지와 친핵성의 하이드록시(-OH)기를 갖고 있는 면직물의 셀룰로오스 수산기 간에 친전자성 치환 반응에 의한 가교결합의 형성으로 직물의 방추성과 방추성의 기능성을 부여하는 가공법으로 가교 반응과 촉매 작용의 기구는 매우 복잡하다⁵⁻⁸.

그동안 이들 DP 가공에는 주로 우레아-포름알데하이드 수지, 멜라민계 수지, N-메틸올계 수지 등이 주로 이용되어 왔으며, 포름알데하이드를 기본 물질로 한 N-메틸올계의 DMDHEU 수지를 사용한 DP 가공이 상업적으로 가장 널리 이용되고 있다. 그러나 발암 물질로 알려진 포름알데하이드의 방출로 인하여 인체의 유해성이 확인됨에 따라 용도별 규제가 엄격한 상황이다⁹⁻¹². 또한 세계적으로 건강에 대한 관심이 증대됨에 따라 섬유제품에 있어서 인체 안정성에 대한 요구가 날로 급증하고 있고, 이미 일본, 미국 및 유럽 선진국에서는 오래 전부터 각종 규정과 환경 정책을 통하여 포름알데하이드 방출 제품에 대하여 엄격하게 규제해 왔으

[†]Corresponding author: Han-Gi Kim (dynkim@previewin.com)
Tel.: +82-53-560-6507 Fax.: +82-53-560-6505
©2012 KSDF 1229-0033/2012-06/121-130

며 최소량의 포름알데하이드의 잔류의 요구에 따라 저포름알데하이드 타입이나 포름알데하이드를 포함하지 않는 비포름알데하이드 타입의 DP가공제 사용을 권고 하고 있다^{13,14}.

이들 DP 가공이 직물의 유리포름알데하이드 발생에 영향을 미치는 주요 요인으로서 수지의 종류와 사용농도, 촉매의 성질과 량, 패딩액의 pH, 큐어링 온도와 시간, 수지의 가수분해 난이성 및 가공된 직물의 보관상태 등으로 유리포름알데하이드 발생에 영향을 줄 수 있는 요인은 다양하다¹⁴⁻¹⁶.

DP가공에 있어서 유리포름알데하이드를 최소화하는 가공 방법으로는 비포름알데하이드 수지를 사용하는 방법과 가공완료 후 수세를 하는 방법, 포름알데하이드 포착제를 가공제에 첨가하여 처리하는 방법 등이 있으나 어느 방법도 완전하지는 못하다¹⁷⁻²⁰. 비포름알데하이드나 저포름알데하이드 수지를 사용하는 방법은 포름알데하이드 유리량은 적으나 가격이 비싸고 DP성이 저하되는 단점이 있으며, 가공 후 수세하는 방법은 미고착 수지와 잔류포름알데하이드의 저하에는 효과가 있으나 공정처리 비용이 증가하고 촉감관리가 어렵다는 문제점이 있다. 또한 우레아, 에틸렌우레아, 헤테로고리 화합물, 카본히드라지드, 니트로히드록시화합물 및 아미노히드록시화합물과 같은 포름알데하이드 포착제를 패딩액에 첨가하여 사용하는 방법도 많이 연구되어 왔으나 이 방법은 유리 포름알데하이드를 감소시키는 효과는 있으나 가공포의 염소흡착으로 인한 직물의 상해와 변색 또는 DP성의 감소 등의 우려가 있으며 이를 보완하기 위하여 유연제나 기타 첨가제를 사용하는 연구가 진행 되고 있는 것으로 보고되고 있다^{9,13,14}. 또한 최근에는 포름알데하이드를 유리시키지 않으면서 고품질과 높은 안정성을 부여하고 DP 성능을 향상시키기 위한 연구가 진행 중이나 가격이 비싸며 실용성이 낮고 폐수로 인한 환경 문제 발생 등의 문제점을 갖고 있어 저변 확대 되지 못하고 있는 실정이다^{9,21-24}.

일반적으로 실제 생산 현장에서는 DP 가공시 저포름알데하이드형의 수지를 주로 사용하고 있으며 포름알데하이드 유리량 제한에 대한 바이어의 요구가 있을 경우에는 비포름알데하이드 타입의 수지를 사용하고 있다. 저포름알데하이드나 비포름알데하이드 수지에 대하여 판매 회사별로 추천 처방은 있으나 실제 생산에서는 수지 특성에 대한 충분한 파악과 수지 특성별 최적 조건 선정이 부족한 상태에서 가공 효과를 올리기 위하여 고가의 수지를 다량 사용 하거나 큐어링 조건을 제대로 갖추지 않은 상

태에서 작업이 비경제적으로 진행되는 경우가 상당히 많다. 이러한 결과는 사용자에게 비포름알데하이드 타입이나 저포름알데하이드 타입 수지 가공제의 기능성에 대한 불신과 수지사용량 증가에 따른 생산 원가 상승으로 인해 작업 기피 현상이 일어나고 있다. 이는 비포름알데하이드 수지가공의 적용시점이 상당히 오래 되었음에도 불구하고 생산 현장에서는 아직 작업 조건의 충분한 안정화가 이루어지지 않았음을 나타내고 있으며 가공 작업시의 최적 조건을 찾기 위한 노력도 미흡한 것이 사실이다. 또한 이러한 작업 조건 선정의 미흡함이 생산품질의 불안정과 원가상승으로 이어지고 면직물 DP 가공 생산의 큰 문제점 중의 하나로 지적 되고 있음에도 불구하고 문제 해결을 위한 연구와 노력이 점점 줄어들고 있는 것도 문제점이라 생각된다.

따라서 본 연구에서는 이러한 면직물 DP 가공의 현장 적용시 안정화와 최적 조건 선정을 위하여 셀룰로오스 반응형 수지 중에서 비포름알데하이드(non-formaldehyde) 타입과 저포름알데하이드(low-formaldehyde)타입의 DP용 수지와 촉매를 선정하고, 가능한 현장 처리 조건으로 면직물에 수지가공 한 후, 각 처리 조건에 따라 수지농도와 큐어링 온도가 포름알데하이드 유리량, 인열강도, 수축률 및 방추도에 미치는 영향을 검토 하였다. 또한 이들 결과를 토대로 비포름알데하이드 타입과 저포름알데하이드 타입의 수지가공 시 각각의 작업 조건에서 경제적 최적 처리 조건에 대하여 알아보았다.

2. 실험

2.1 시료

경사 40 Ne, 위사 40 Ne, 경사 밀도 133올/2.54cm, 위사 밀도 72올/2.54cm, 중량 125g/m² 생지를 정련, 표백하고 머서화한 면 100% 평직물을 시료로 사용하였다.

2.2 가공제 및 시약

가공용 수지는 셀룰로오스 반응성 수지 중에서 비포름알데하이드 타입의 DMeDHEU 수지(A1: Clariant Arkofix NZF, 45% solution, pH 7.15±0.5, A2: BASF Fixapret NF, 45% solution, pH 7.44±0.5, A3: Henkel Stabitex ZF, 45% solution, pH 7.67±0.5)와 저포름알데하이드 타입의 DMDHEU 수지(B1: Clariant Arkofix NDF, 45% solution, pH 4.89±0.5, B2: BASF Fixapret CL, 45% solution, pH 4.74±0.5, B3: BASF Fixapret ECO, 45% solution, pH 4.70±0.5)를 사용 하였다.

촉매로는 비포름알데하이드 수지용 촉매(a1: Clariant Catalyst-NKD, 주성분 $MgCl_2$, 비중 $1.24g/cm^3$, pH 3.56 ± 0.5 , a2: BASF Condensol N, 주성분 $MgCl_2$, 비중 $1.23g/cm^3$, pH 3.38 ± 0.5 , a3: Henkel Stabitex-CAT, 주성분 $Zn(NO_3)_2$, 비중 $1.60g/cm^3$, pH 3.19 ± 0.5)와 저포름알데하이드 수지용 촉매(b1: Clariant Catalyst-NKS, 주성분 $MgCl_2$, 비중 $1.24g/cm^3$, pH 3.50 ± 0.5 , b2: BASF Condensol FB, 주성분 $MgCl_2$, 비중 $1.23g/cm^3$, pH 3.90 ± 0.5)를 사용 하였다. 유연제는 현장에서 사용중인 지방산계와 실리콘계 유연제를 각각 사용 하였으며, 시약은 시판중인 1급을 그대로 사용하였다.

2.3 실험 방법

2.3.1 수지액 조제

경사와 위사 각각 40's의 100% 면직물에 대해 3, 5, 7, 9, 11, 13%의 수지를 사용하였으며, 촉매량은 수지 사용량의 30%를 동일하게 사용 하였다. 또한 유연제 처방은 현장조건과 유사하게 각각의 처방에 대하여 지방산 유연제는 30g/L, 실리콘 유연제는 20g/L를 동일하게 적용 하였다.

2.3.2 가공 처리 조건

각각의 면직물 시료를 $35cm \times 25cm$ 로 자른 후 패딩 맵글(Mathis Co., 2 Bowl Vertical Lab. Padder)을 사용하여 제조한 수지액으로 wet pick-up율이 $75\pm 5\%$ 가 되도록 처리 하였으며, 처리한 원단은 큐어링기(Mathis Co., Laboratory Dyeing and Curing Apparatus)의 온도 $110^\circ C$ 에서 1분간 동일하게 pre-dry 하였다. 수지 농도 변화 실험은 가공 온도와 큐어링 시간을 $170^\circ C$ 에서 1분간으로 동일하게 적용하였으며, 큐어링 온도 변화 실험은 수지 농도를 11%로 고정하고, 큐어링 온도가 140, 150, $160^\circ C$ 인 경우에는 3분, 170, 180, $190^\circ C$ 인 경우에는 50초간 처리 하였다. 이때 건조 시 수축 현상으로 인한 오차를 최대한 줄이기 위하여 패딩한 직물의 위사 방향을 열처리기의 핀 프레임에 걸어서 일정 길이로 고정시켜 처리 하였다.

2.4 물성 시험

2.4.1 포름알데하이드 유리량

수지가공된 시료는 즉시 폴리백에 별도 밀봉하여 공기 및 원단 상호간의 접촉에 의한 오차를 최소화 하였으며 포름알데하이드의 정량 실험은 KS K 0611-B(Acetylaceton) 법에 의하여 시험 하였다.

2.4.2 인열강도

인열강도는 KS K 0536(Single Torque)법에 의하여 인스트론(Instron, Instron Co.)을 사용하여 측정하였다.

2.4.3 수축률 측정

수축률은 BS-5A법에 의하여 측정 하였고, 수축률 시험기는 와스케이터(Wascator FOM71MP, Electrolux Co.)를 사용 하였으며, 텀블드라이 기계는 WT-250(Electrolux Co.)을 사용하였다.

2.4.4 방추도

방추도는 KS K 0550-72(개각도법)법에 의하여 몬산토(Monsanto)형 방추도 시험기를 사용 하였으며, 경사와 위사 양방향의 개각도의 합(w+f)을 구김회복각도(WRA ; Wrinkle Recovery Angle)로 나타내었다.

2.4.5 pH 측정

각 패딩용 액의 처리전 pH 측정은 KS K 0255(섬유의 pH측정법)법에 의하여 측정 하였고, 시험기는 pH-Meter(Accumet Model 15, Fisher Scientific Co.)를 사용 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 수지별 사용량에 따른 포름알데하이드 유리량의 변화

DP가공에 있어서 포름알데하이드 발생과 물성에 영향을 주는 주요 요인으로 반응수지의 조성비와 농도, 사용촉매, 열처리 조건, 수지의 가수분해 속도 등으로 알려져 있다¹⁴⁻¹⁶⁾. 따라서 Figure 1은 면사 40's의 면직물에 큐어링 온도를 $170^\circ C$ 로 고정하고

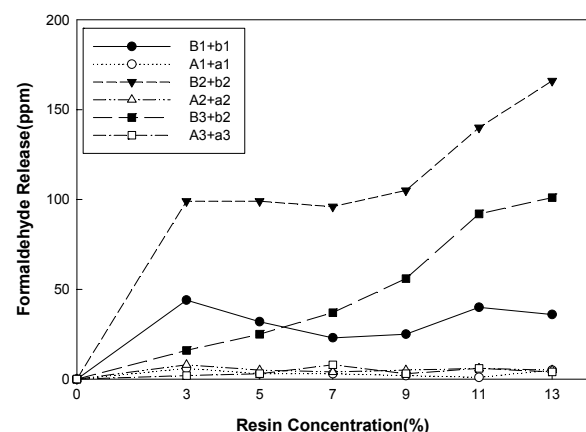


Figure 1. Relationship between formaldehyde release and resin concentration at $170^\circ C$.

수지농도를 3, 5, 7, 9, 11, 13%로 처리 하였을 때 포름알데하이드 유리량의 변화를 검토한 결과이다. 수지 타입별로 보면 비포름알데하이드 타입의 A1, A2, A3의 수지를 사용한 경우에는 수지의 종류 및 농도와 관계없이 포름알데하이드의 발생은 거의 없다.

그러나 B2와 같이 저포름알데하이드 타입의 수지를 처리한 경우에는 농도가 3% 정도에서 100ppm 이상의 포름알데하이드 유리량을 나타내고 있으며, 농도가 9% 까지는 100ppm 정도를 유지하다가 9% 이상에서는 포름알데하이드 유리량이 급격히 증가하는 것을 알 수 있다. 이처럼 낮은 수지 농도에서 포름알데하이드 유리량이 높은 것은 수지 자체에 미반응의 포름알데하이드가 포함되어 있기 때문이라 사료되며, 수지 농도가 증가함에 따라 어느 일정 농도까지는 반응이 충분히 일어나서 유리량이 적정량을 유지하다가 그 이상의 농도 에서는 가교 결합이 포화량을 초월하여 미반응 수지량이 다시 증가하기 때문인 것으로 사료된다.

저포름알데하이드 타입의 B3 수지의 경우 수지 농도 7% 이하에서는 포름알데하이드 유리량이 50ppm 이하로 아주 양호한 상태를 유지하다가 수지 농도가 9% 이상에서는 B2 수지와 같이 포름알데하이드 유리량이 급격히 증가하는 경향을 보이고 있다. 한편 B1 수지의 경우에는 13%까지 전 범위에서 수지 사용량이 증가 하더라도 포름알데하이드 유리량은 50ppm 이하로 양호한 상태를 유지하고 있다. 따라서 B1의 수지가 B2, B3에 비하여 수지 농도 증가에 따른 포름알데하이드 유리량의 안정도 면에서는 다소 우수한 것으로 판단된다. 그러나 저포름알데하이드의 적정 사용 범위인 5~7%의 농도에서는 B1과 B3 수지 모두 50ppm 이하로 양호한 상태를 유지 할 수 있을 것으로 판단된다.

또한 동일한 촉매 하에서 저포름알데하이드 타입 수지간의 차이가 포름알데하이드 유리량에 미치는 영향을 알아보기 위하여 촉매는 b2로 동일하게 사용하고 수지를 B2와 B3로 달리하여 포름알데하이드 유리량을 비교한 결과 B3 수지가 B2에 비하여 포름알데하이드 유리량이 훨씬 적게 나타났다. 이는 동일 타입의 저포름알데하이드 타입 내에서도 수지별로 차이가 있으며 이러한 차이는 촉매와 함께 포름알데하이드 유리량에 직접적인 영향을 주고 있음을 알 수 있다. 따라서 포름알데하이드 유리량도 최소화 하면서 다른 물성도 우수한 결과를 얻기 위해서는 수지와 촉매의 특성에 대한 충분한 이해와 용도에 맞는 적절한 조합이 필요하며 이러한 처

방을 통하여 현장 적용이 가능한 경제성 있는 가공 작업을 진행 할 수 있을 것으로 사료된다.

3.2 수지별 사용량에 따른 인열강도의 변화

Figure 2는 면사 40's의 면직물의 큐어링 온도를 170°C로 고정하고 수지농도를 3, 5, 7, 9, 11, 13%로 처리 하였을 때 수지사용량에 따른 경사와 위사 방향의 인열강도의 변화를 나타낸 것이다. 수지 타입에 관계없이 수지 사용량이 증가 할수록 경·위사 방향 모두 미처리에 비하여 인열강도는 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이러한 인열강도의 저하는 가교에 의한 미세구조의 강직화와 셀룰로오스 분자간의 절단에 의한 분자량의 저하, 그리고 촉매로 사용되는 산에 의한 손상이 주요 원인으로 보고되고 있으며²⁵⁾, Figure 2의 결과와 같이 가공제의 종류에 따라서도 차이가 있음을 알 수 있다.

수지 농도의 증가에 따라 수지 타입별로 인열강도에 미치는 결과를 보면 비포름알데하이드 타입의 수지는 처리 농도가 11% 정도까지 증가하더라도

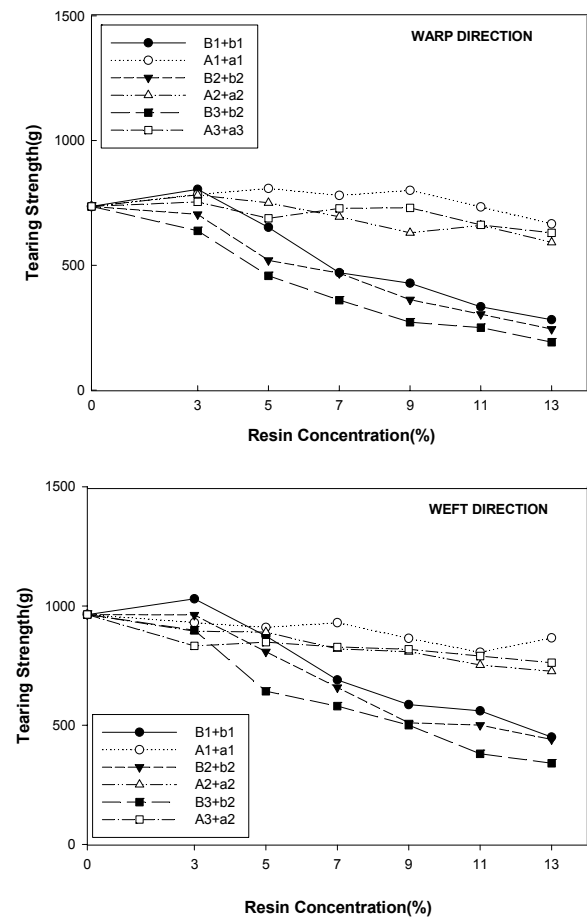


Figure 2. Relationship between tearing strength and resin concentration at 170°C.

인열강도가 미처리 수준으로 유지되고 있고, 저포름알데하이드 타입은 경위사 방향 모두 인열강도가 급격히 낮아지고 있으며 수지 사용량이 증가 할수록 그 차이는 점점 더 커지는 것을 알 수 있다. 따라서 인열강도만을 생각한다면 비포름알데하이드 타입이 매우 우수한 것으로 나타나지만 경제성을 고려하여 저포름알데하이드 타입도 5~7% 범위 내에서 사용량을 조정하면 인열강도를 일정 범위 내에서 유지할 수 있을 것으로 보인다. 특히 비포름알데하이드 타입의 수지를 선정 할 때에는 인열강도 뿐만 아니라 구김회복과 수축률 등 다른 물성과의 밸런스도 고려하여야 할 것이다.

3.3 수지별 사용량에 따른 수축률의 변화

Figure 3은 수지 사용량을 3, 5, 7, 9, 11, 13%로 하고 170°C에서 큐어링한 면직물 시료를 와스케이터에서 처리한 후 텀블건조한 경우 수축률의 변화를 나타낸 그림이다. 그림에서와 같이 수지 사용량이 증가 할수록 수축률은 낮아지는 것을 알 수 있으며, 비포름알데하이드 타입에 비해 저포름알데하이드 타입의 수지를 사용한 경우 수축률은 크게 저하하였다. 특히 경사 방향으로의 수축률이 크게 나타나는 것은 전처리 연속공정 중에서 경사방향으로의 인장응력이 잠재되어 있기 때문으로 생각된다. 저포름알데하이드 타입의 수지는 3% 농도로 처리만 하여도 경사와 위사 모두 수축률이 약 2% 이내로 양호한 결과를 나타내고 있으며, 그 이상의 농도를 사용하여도 수축률에 큰 변화는 없었다. 일반적으로 면직물의 경우 수축률이 2% 이하 정도면 양호한 상태라 할 수 있으므로, 저포름알데하이드 타입의 수지를 사용할 경우 수축에 의한 문제는 거의 없을 것으로 생각된다.

그러나 비포름알데하이드 타입의 수지를 사용한 경우 위사 방향으로는 1% 정도의 수축률을 나타내어 문제가 없으나, 경사 방향으로는 9% 이상의 수지를 사용하여도 수축률이 3% 이하로 떨어뜨리기 어려운 것으로 나타났다. 따라서 비포름알데하이드 타입의 수지를 사용하는 경우에는 수지 처리 후 산포라이징과 같은 수축방지 처리를 병행해야만 원하는 수축률을 얻을 수 있을 것으로 생각된다.

이상의 결과로 볼 때 반드시 포름알데하이드 유리량을 10ppm 이하로 유지하여야 할 경우에는 A2 수지와 같은 비포름알데하이드 타입의 수지와 산포라이징을 병용하는 것이 효과적일 것으로 보인다. 다만 포름알데하이드 유리량이 10ppm 이상의 허용 범위에서 경제성 있는 처리 조건은 B1과 같은 저포름알데하이드 타입의 수지를 5~7% 정도 사용하

면 경,위사 방향 모두 2% 정도의 양호한 수축률과 함께 포름알데하이드 유리량도 50ppm 이하로 유지할 수 있을 것으로 판단된다.

3.4 수지별 사용량에 따른 방추도의 변화

Figure 4는 수지 사용량을 3, 5, 7, 9, 11, 13%로 하고 170°C에서 큐어링한 면직물 시료의 수지사용량에 따른 방추도의 변화를 나타낸 그림이다.

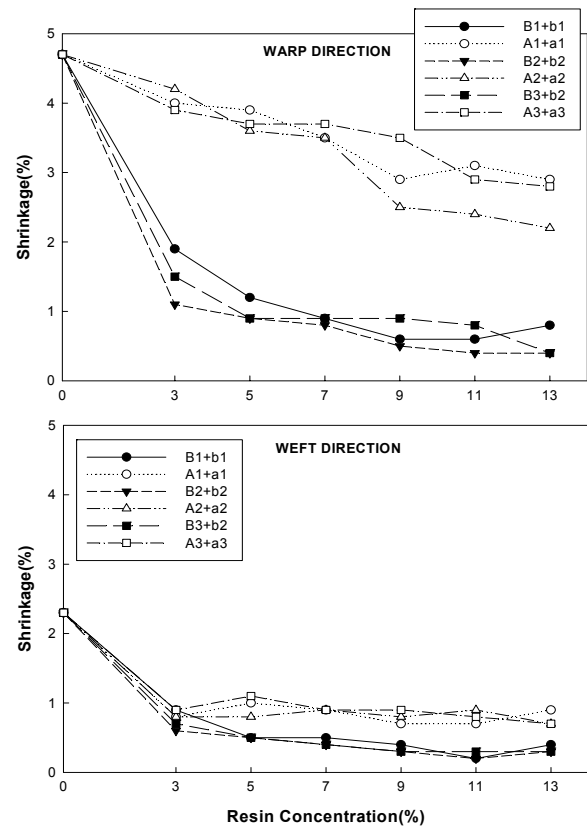


Figure 3. Relationship between shrinkage and resin concentration at 170°C.

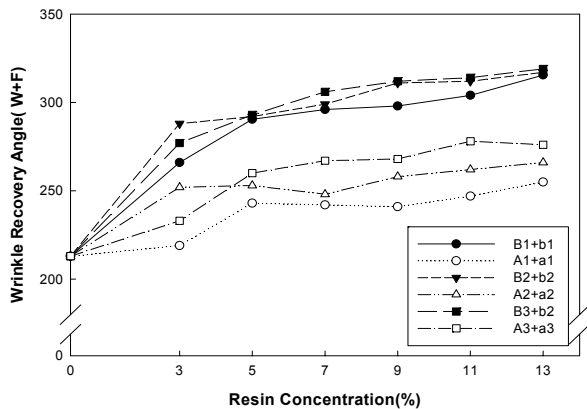


Figure 4. Relationship between wrinkle recovery angle and resin concentration.

수지 처리의 농도가 증가 할수록 전체적으로 방추도는 점점 증가하는 경향을 나타내고 있으며 비포름알데하이드 타입에 비하여 저포름알데하이드 타입의 수지에서 방추도가 훨씬 우수하게 나타났다.

비포름알데하이드의 경우 방추도 향상에 가장 효과적인 A3 수지를 사용한 경우에도 7% 이상 사용 하여야 방추도가 260° 정도에 달하며, 수지 사용량을 증가시켜도 그 이상의 방추도를 얻기는 어려운 것으로 나타났다. 반면에 저포름알데하이드 타입의 경우에는 수지 농도를 3% 정도만 사용하여도 방추도가 260° 이상을 나타내고 있으며, 그 이상의 수지 농도에서는 300° 이상의 방추도까지 얻을 수 있었다. 그러나 수지 농도를 계속 증가시킬 경우 방추도는 높아지나 표면반응에 따른 터치의 경화와 강도의 저하 문제 등을 동반할 수 있으므로 원단의 용도를 고려하여 적절한 범위 내에서 경제성 있는 처방을 찾는 것이 매우 중요하다고 생각된다.

이 연구에 있어서 방추도의 최적 조건을 찾는다 면 비포름알데하이드 수지를 사용한 경우에는 A3의 수지와 a3 촉매를 사용하고 수지 농도를 9~10% 정도로 사용하는 것이 가장 좋은 결과를 얻을 수 있을 것으로 판단되며, 저포름알데하이드의 수지를 사용한 경우에는 B3 수지와 b2 촉매를 사용하고 수지 농도를 5~7% 정도 사용하는 것이 가장 우수한 방추도를 얻을 수 있는 작업 조건이라 판단된다.

3.5 수지별 큐어링 온도 변화에 따른 포름알데하이드 유리량의 변화

전향에서 나타난 바와 같이 면직물의 수지가공에 있어서 중요한 인자 중의 하나가 수지와 촉매의 선정이지만 그에 못지않게 중요한 것이 큐어링 조건이라 할 수 있다. 수지와 촉매에 의하여 수지와 셀룰로오스간에 반응성의 크기와 속도에 영향을 받는다 면, 큐어링을 통한 가교결합의 정도의 차이도 매우 중요하다고 볼 수 있다. 따라서 이 연구에서는 수지 농도를 고정하고 큐어링 온도를 달리한 경우가공된 직물로부터의 포름알데하이드의 유리량에 대하여 알아보았다.

Figure 5는 면사 40's의 면직물에 수지 농도를 11%로 고정하여 패딩한 후 예비건조하고, 큐어링 온도를 140°C에서 190°C 까지 10°C씩 증가시켰을 때 비포름알데하이드 타입과 저비포름알데하이드 타입 중 포름알데하이드 유리량이 많은 B2로 처리된 면직물의 포름알데하이드 유리량을 나타낸 것이다.

비포름알데하이드 타입의 수지들은 예상과 같이 수지농도 전범위에서 포름알데하이드의 발생은 거

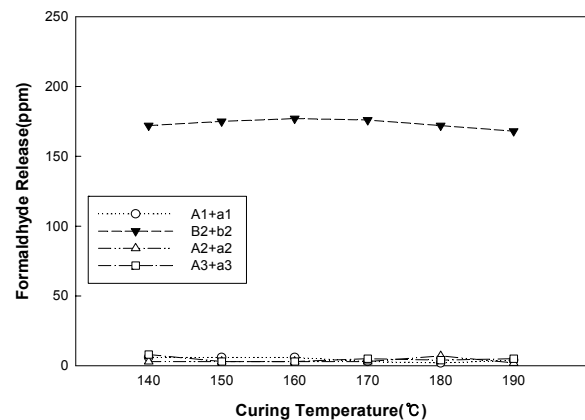


Figure 5. Formaldehyde release from the finished cotton fabric as a function of curing temperature.

의 없었다. 반면에 저포름알데하이드 타입의 수지는 140°C에서부터 190°C까지의 전 범위에서 약 170ppm 전후의 포름알데하이드 유리량을 나타내며 큐어링 온도에 따른 포름알데하이드 유리량에는 큰 변화가 없었다.

3.6 수지별 큐어링 온도 변화에 따른 인열강도의 변화

DP 가공에 있어서 강도 저하 문제는 가공 시 함께 해결해야 할 과제로서 면직물의 강도저하는 가교에 따른 경직화와 셀룰로오스 분자간의 절단에 의한 분자량의 저하, 촉매로 사용되는 산에 의한 손상이 주요 원인으로 보고²⁵⁾되고 있으나, 큐어링 시의 열에 의한 섬유 열분해도 강도저하를 일으키는 주요 요인으로 꼽을 수 있다. 수지가공에 있어서 열처리는 가공제와 셀룰로오스간의 분자간 가교를 형성하게 하는 중요 공정 중의 하나이므로 고열에 직물이 노출되는 것은 피할 수 없는 과정이다. 이 열처리 과정에서 정도의 차이는 있겠지만 강도 저하 현상은 수반될 수밖에 없으며, 열처리 온도가 올라가면 인열강도는 감소하고 촉매가 첨가된 경우에는 인열강도의 손실되는 폭도 증가한다고 보고되고 있다²⁵⁾. 또한 열처리에 있어서 온도가 높고 처리 시간이 길어지더라도 인장강도의 손실은 거의 없으나, 인열강도의 경우에는 일정 온도 이상의 열처리에서 강도 손실이 있으며 경·위사 방향에 따른 정도에도 차이가 있다고 보고된 바 있다²⁵⁾.

Figure 6은 면사 40's의 면직물에 수지 농도를 11%로 고정하고 큐어링 온도를 140°C에서 190°C까지 10°C씩 증가시켰을 때 인열강도의 변화를 나타낸 그림이다. 수지 처리 후 경·위사방향의 인열강도는 미처리에 비하여 모두 증가 하였으며 큐어링 온도가 증가함에 따라 수지 타입별로 강도 저하에

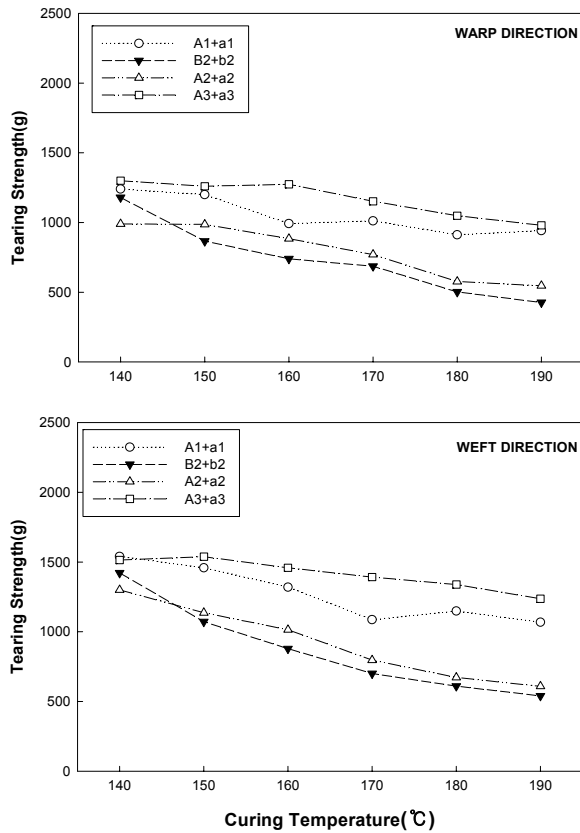


Figure 6. Changes in the tearing strength as a function of curing temperature(untreated fabrics : warp 736g, weft 964g).

차이가 있었다.

비포름알데하이드 타입은 수지 처리후 인열강도가 미처리에 비하여 경위사 모두 증가 하였으며 큐어링 온도를 190°C까지 증가 하여도 인열강도는 미처리에 비하여 높은 강도를 유지 하였다. 그러나 A2+a2의 수지와 촉매로 처리한 경우에는 미처리 보다 높은 강도를 유지 하다가 170°C이후에는 미처리 보다 인열강도가 현저히 낮아지는 결과를 보여 주고 있다. 이는 동일 타입의 비포름알데하이드 수지 내에서도 수지 특성의 차이에 의해 인열강도에 차이가 있음을 보여 주고 있다.

저포름알데하이드 타입의 수지는 가공 후 인열강도가 미처리에 비하여 증가 되었으며 큐어링 온도가 160°C 이상에서는 감소하여 경위사 모두 미처리 직물보다 낮아지는 결과를 보여 주고 있다. 이는 가공 후 큐어링 초기에는 온도가 낮아 충분한 가교가 일어나지 않고 첨가한 유연제의 보완 작용 등으로 인해 경위사 방향 모두 인열강도가 미처리 보다 증가 되었으나 큐어링 온도가 올라 갈수록 가교결합의 증가와 함께 열처리에 따른 여러 작용으로 인해 인열강도가 저하한 것으로 추정된다.

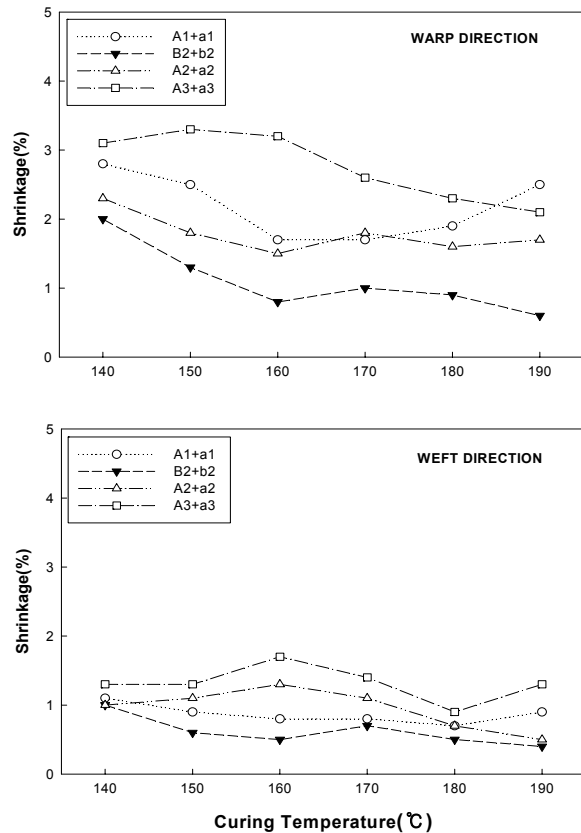


Figure 7. Changes in the fabric shrinkage as a function of curing temperature(untreated fabrics : warp 4.7%, weft 2.3%).

이 실험에 있어서 비포름알데하이드 타입의 수지는 동일한 농도와 큐어링 조건 하에서 저포름알데하이드 수지에 비하여 높은 인열강도를 얻었으며 강도 유지의 면에 있어서도 우수하였다.

또한 큐어링 온도가 인열강도에 미치는 영향은 상당히 크고 수지와 촉매의 종류에 따라 인열강도에는 많은 차이가 있으며 경위사 방향에 따라 정도의 차이는 있으나 같은 경향을 나타내고 있다. 이 연구에 있어서 최적의 처리 조건은 비포름알데하이드 수지는 170~180°C에서, 저포름알데하이드 타입의 수지는 160~170°C가 가장 적절한 처리 온도라 판단된다.

3.7 수지별 큐어링 온도 변화에 따른 수축률의 변화

Figure 7은 면직물에 수지를 패딩하여 예비건조한 후, 큐어링 온도를 140°C에서 190°C 까지 10°C씩 증가하면서 큐어링한 경우 가공된 면직물의 수축률을 나타낸 것이다. 큐어링 온도가 증가함에 따라 수축률은 전체적으로 감소하는 경향을 나타내고 있으며, 특히 비포름알데하이드 수지의 경우에는 동일 타입의 수지 간에도 차이가 있음을 보여 주고 있다.

저포름알데하이드 타입에서는 B2의 수지가 160°C 이상의 온도에서 1%정도의 수축률을 나타내고 있으며, 비포름알데하이드 타입 수지 중에서는 A2의 수지가 160°C에서 가장 낮은 수축률을 나타내었다.

그러나 고온에서는 오히려 수축률은 약간 증가하는 경향을 볼 수 있는데 이는 큐어링 온도가 너무 높으면 수지의 내부 침투가 일어나기 전에 섬유표면에 먼저 부착 되거나, 고온으로 인해 촉매의 분해가 일어나서 촉매의 역할이 충분히 일어나지 않아서 발생한 것으로 추정된다.

이 연구에 있어서 수축률을 고려한 최적의 큐어링 온도는 비포름알데하이드 타입의 수지인 경우에는 170~180°C 정도이며, 저포름알데하이드 타입의 수지인 경우에는 160°C 정도가 가장 적절한 것으로 나타났다.

3.8 수지별 사용량에 따른 pH의 변화

일반적으로 DP 가공에 있어서 포름알데하이드의 발생과 물성의 변화는 수지와 촉매의 종류, 사용량, 큐어링 조건과 함께 수지 가공액의 pH(수소이온농도)의 영향도 주요 요인의 하나로 알려져 있다. 이러한 수지 가공액은 잠재성(潛在性) 촉매로 인해 pH 3~7 정도의 범위 내에 있다가 큐어링을 하면 pH가 낮아져서 가교결합의 역할에 기여하고 그 역할은 pH의 변화에 따라 약간씩 차이가 나는 것으로 알려져 있다.

Figure 8은 이 실험에 사용한 각 수지의 농도를 1, 3, 5, 7, 9, 11%로 변화 하였을 때의 가공전의 수지 조성액의 pH를 조사한 결과이다. Figure 8에서와 같이 각 수지별 농도의 증가에 따라 pH의 변화가 발생하고 있으며 전체적으로 수지 농도의 증가에 따라 pH는 낮아지는 경향을 보이고 있다.

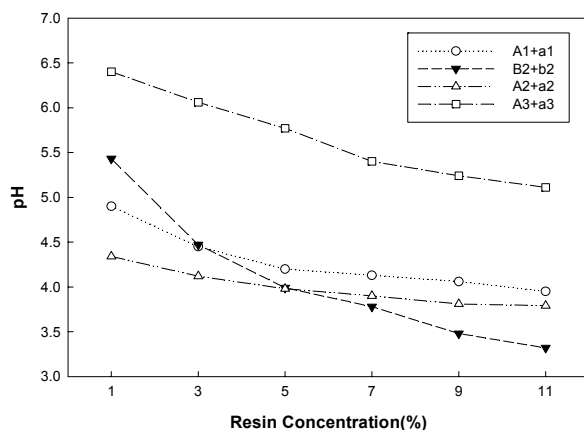


Figure 8. Dependence of pH on the resin concentration.

비포름알데하이드 타입 수지인 A1, A2는 1% 농도에서는 pH가 4.5~5 정도, 11% 농도에서는 pH가 3.7 정도로 거의 같았다. 그러나 A3의 수지의 경우에는 농도 1%에서는 pH가 6.5 정도, 11%에서는 pH가 5.1 정도로, 동일 타입의 다른 2종의 수지에 비하여 농도에 따른 pH가 높게 나타나고 있다. 저포름알데하이드 타입의 경우에는 1% 농도에서는 pH 5.4 정도이며 농도가 증가하여 5%에서는 pH 4정도로 낮아졌고, 11% 농도에서는 pH가 3.3 정도까지 낮아졌다.

이러한 수지 가공액의 처리전 pH가 수지가공 후의 각 물성에 미치는 영향을 각각의 물성 결과를 통하여 비교해 보면 이러한 pH의 변화는 촉매와 직접적인 관계가 있고, 수지 가공시 촉매의 활성화와 연계하여 물성의 차이를 가져오는 것으로 생각된다. Figure 1과 Figure 5를 보면 포름알데하이드 유리량에 있어서 비포름알데하이드 타입의 수지는 예상과 같이 전 범위의 있어서 pH에 따른 영향이 거의 없으나 저포름알데하이드 타입은 pH에 영향을 받는다는 것을 알 수 있다. 또한 Figure 2, Figure 6의 인열강도와 Figure 3, Figure 7의 수축률에 있어서도 pH 차이에 따라 물성에 영향이 있음을 알 수 있으며, 특히 큐어링 온도 변화에 따른 처리 시에 pH 차이에 따른 각 수지별의 특성이 잘 나타남을 알 수 있다. 따라서 수지 가공액의 처리전의 pH는 가공 처리 후 섬유 물성에 영향이 있음을 알 수 있으며 수지 가공액의 pH에 주요 역할을 하는 촉매는 DP 가공에 있어서 매우 중요한 요소이므로 실제 생산 현장에서는 가공 전에 반드시 예비 실험을 통하여 가장 목적에 맞는 촉매와 가공액의 pH 조건을 선정하는 것이 매우 중요하다고 생각된다.

4. 결 론

면직물 DP 가공의 현장 안정화와 최적 조건 선정을 위하여 면직물 DP 가공용 비포름알데하이드 타입과 저포름알데하이드 타입의 수지를 각각의 처리 조건에 따라 면직물에 처리하고 물성을 분석 하였으며 이들 결과를 토대로 수지가공 시 각 수지 타입별로 물성에 미치는 영향과 경제성이 있는 가공 조건에 대하여 검토한 후 다음의 결론을 얻었다.

1. 수지농도와 큐어링 온도가 포름알데하이드 유리량에 미치는 영향을 보면, 저포름알데하이드 타입은 수지의 종류에 따라 포름알데하이드 유리량에 큰 차이가 있었고, 수지 농도 5~7% 정도

에서 50ppm 이하의 양호한 결과를 얻을 수 있었으며, 큐어링 온도에 따른 변화는 크지 않았다. 반면 비포름알데하이드 타입은 수지농도와 큐어링 온도의 변화에 상관없이 실험에 사용된 전 범위에서 포름알데하이드의 유리는 거의 없었으며 10ppm 이하로 우수 하였다.

- 수지농도와 큐어링 온도의 증가가 인열강도에 미치는 영향을 보면 수지 농도 증가에 따라 동일 수지 타입 내에서도 차이가 있다. 비포름알데하이드 타입의 수지는 농도 증가에 따라 저포름알데하이드 타입에 비하여 경위사 모두 인열강도가 훨씬 높았으며 각 수지 타입별로 같은 경향을 나타내었다. 큐어링 온도의 증가에 따라 비포름알데하이드 타입 내에서도 수지간에 차이가 있으나 미처리 보다는 높은 인열강도를 유지 하였다. 저포름알데하이드 타입은 160°C를 기점으로 인열강도가 감소하였고 경,위사 모두 같은 경향을 나타내었다. 인열강도 유지면에서는 비포름알데하이드 타입 수지가 저포름알데하이드 타입에 비하여 매우 우수 하였다. 비포름알데하이드 타입은 9~11%의 수지 농도로 170~180°C 정도에서 큐어링 하는 것이 적절하며 저포름알데하이드 수지 타입은 5~7% 수지농도로 160~170°C에서 큐어링 하는 것이 적절한 범위이다.
- 수지농도와 큐어링 온도가 수축률에 미치는 영향에 있어서, 저포름알데하이드 타입의 수지는 3% 농도로만 처리 하여도 경사와 위사 모두 수축률이 약 2% 이내로 양호한 결과를 나타내며, 큐어링 온도는 160°C 부근이 적절하였다. 비포름알데하이드 타입의 수지는 종류에 따라 수축률에 크게 차이가 있었으며, 수지처리 자체만으로는 충분한 방축성을 얻기는 어려웠다.
- 수지농도와 큐어링 온도가 방추도에 미치는 영향에 있어서, 비포름알데하이드 타입은 최적의 경우에도 260° 이상의 방추도를 얻기는 어려웠으며, 저포름알데하이드 타입은 300° 이상의 방추도를 얻을 수 있었다. 비포름알데하이드 수지인 경우 9~10% 정도의 수지 농도가 적절하며, 저포름알데하이드 타입인 경우 5~7% 정도의 농도가 적절하였다.
- 수지 처리 가공액의 pH가 물성에 미치는 영향에 있어서는 수지종류와 촉매 그리고 농도의 변화에 따라 pH에 차이가 있었다. 비포름알데하이드 타입의 수지는 포름알데하이드 유리량에 있어서 가공액의 pH에 대한 영향은 거의 없으나 저포름

알데하이드 타입의 수지는 영향이 있으며 인열강도, 수축률 및 방추도는 수지 처리액의 pH와 연계 관계가 있음을 알 수 있다.

이상의 결과를 종합하면 비포름알데하이드 타입의 수지는 포름알데하이드 유리량과 인열강도에서 우수하며 저포름알데하이드 타입의 수지는 수축률과 방추도에서 우수한 물성을 얻을 수 있다. 포름알데하이드 유리량이 10ppm 이하를 요구하는 경우에는 반드시 비포름알데하이드 수지를 사용 하여야 하며, 수지 사용량은 다른 물성을 고려하여 9~11% 범위가 경제적인 것으로 판단된다. 그러나 포름알데하이드 유리량이 10ppm 이상이 허용되는 경우에는 저포름알데하이드 타입의 수지를 사용하여 농도는 5~7%, 큐어링 온도는 160~170°C에서 처리하는 것이 가장 경제성 있는 양호한 결과를 얻을 수 있다. 수지가공에 있어서 수지와 촉매는 동일 타입 내에서도 물성에 미치는 영향에 차이가 매우 크므로, 현장 작업시 최적의 처리 조건은 반드시 수지의 종류, 촉매의 용도, 조액의 pH, 유연제 효과와 큐어링 온도와 시간 등의 처리 조건과의 조합을 통한 예비 실험으로 목적에 맞고 가장 경제적인 최적의 가공 처방을 확인 후 결정하는 것이 필요하다.

참고문헌

- W. D. Schindler and P. J. Hauser, "Chemical Finishing of Textiles", Cambridge: Woodhead Publishing in Textiles, pp.51-72, 2004.
- K. S. Huang, W. J. Wu, J. B. Chen and H. S. Lian, Application of Low-molecular-weight Chitosan in Durable Press Finishing, *Carbohydrate Polymers*, **73**, 254(2008).
- M. Hashem, N. A. Ibrahim, A. El-Shafei, R. Refaie and P. Hauser, An Eco-friendly Novel Approach for Attaining Wrinkle-free/Soft-hand Cotton Fabric, *Carbohydrate Polymers*, **78**, 690(2009).
- Y. A. Kwon, Durable Press Performance and Water Repellency of Cotton/Polyester Fabrics Finished by DMDHEU/Fluorochemicals, *Textile Coloration and Finishing(J. Korean Soc. Dyers & Finishers)*, **10**(5), 24(1998).
- M. Lewin and S. B. Sello, "Handbook of Fiber Science and Technology: Vol II, PART A", Marcel Dekker, Inc., USA, pp.34-194, 1983.
- BASF, "Textile Finishing Published by Manual",

- D-6700, Ludwigshafen, Federal Republic of Germany, B. 360e, No.11, pp.17-46, 1973.
7. M. K. Uddin, M. E. Molla, S. M. B. Rahman, M. A. K. Azad, H. M. Z. Hossain and M. U. Jubayer, Physical Properties of Jute Dyed Fabric Crosslinked with DMDHEU, *J. Bio. Sci.*, **7**(1), 68(2007).
 8. I. Holme, Development in Cross-linking Agents and Catalysts, *International Dyer*, **191**, 8(2006).
 9. H. S. Cho, B. S. Lee, S. H. Jeong and E. S. Lee, Effect of Additives for Glyoxal/Aluminium Sulfate in Durable Press Finish of Cotton Fabrics, *Textile Science and Engineering(J. Korean Fiber Society)*, **43**(4), 172(2006).
 10. X. Gu and C. Q. Yang, FTIR Spectroscopy Study of the Formation of Cyclic Anhydride Intermediates of Polycarboxylic Acids Catalyzed by Sodium Hypophosphite, *Text. Res. J.*, **70**, 64(2000).
 11. C. Q. Yang and W. Wei, Evaluating Glutaraldehyde as a Non Formaldehyde Durable Press Finishing Agent for Cotton Fabrics, *Text. Res. J.*, **70**, 230(2000).
 12. C. Schramm and B. Rinder, Non Formaldehyde Durable Press Finishing of Cotton Fabric : Quantitative Evaluation of Cellulose-Bound Glyoxal, *Text. Res. J.*, **72**, 357(2002).
 13. J. H. Chung and Y. H. Kim, Low Formaldehyde DP Finish of Polyester/Cotton Blended Fabric, *Textile Science and Engineering(J. Korean Fiber Society)*, **30**(8), 600(1993).
 14. J. M. Lee, R. Y. Lee, K. S. Bae, and C. H. Lee, Effect of Polyhydroxy Alcohols as Formaldehyde Scavenger for Durable Press Cotton Fabrics, *J. Korean Soc. Text. Eng. Chem.*, **24**(4), 59(1987).
 15. C. M. Welch and G. F. Danna, Glyoxal as a Non-Nitrogenous Formaldehyde-Free Durable-Press Reagent for Cotton, *Text. Res. J.*, **52**, 149(1982).
 16. C. M. Welch and G. F. Danna, Glyoxal as a Formaldehyde-Free Durable-Press for Mild Curing Applications, *Text. Res. J.*, **53**, 181(1983).
 17. C. H. Tsou, Scavenger Treatment for Reducing Formaldehyde Content in Resin-Finished Fabrics, M.S. Thesis, Southern Methodist University, 1977.
 18. C. Lee, Scavenger Treatment for Reducing Formaldehyde in Textile Finishing, M.S. Thesis, Southern Methodist University, 1978.
 19. Y. H. Park, Scavenger Treatment for Reducing Formaldehyde Content in Resin-Finished Fabrics, *J. Korean Soc. Text. Eng. Chem.*, **23**(3), 39(1986).
 20. E. Barbara(Ed.), "Encyclopedia of Industrial Chemical", 5th Ed., Weinheim VCH, p.491, 1989.
 21. Y. L. Lam, C. W. Kan and C. W. Yuen, Wrinkle-resistant Finishing of Cotton Fabric with BTCA -The Effect of Co-catalyst, *Text. Res. J.*, **81**(5), 482(2010).
 22. Y. L. Lam, C. W. Kan and C. W. Yuen, Wrinkle-resistant Finishing with Dimethyloldihydroxyethyleneurea(DMDHEU) -The Effect of Co-catalyst, *Text. Res. J.*, **81**(14), 1419(2010).
 23. C. C. Chen and C. C. Wang, Crosslinking of Cotton Cellulose with Succinic Acid in the presence of Titanium Dioxide Nano-catalyst under UV Irradiation, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **40**(1), 3(2006).
 24. S. B. Vukusic, DP Finishing with Polycarboxylic Acids and Phosphono-based Catalyst, *AATCC Review*, **10**, 14(2002).
 25. I. S. Kang and H. S. Bae, Mechanical Properties of Cotton Fabric Treated with Succinic Acid-Tear Strength, *Textile Coloration and Finishing(J. Korean Soc. Dyers & Finishers)*, **21**(3), 4(2009).