한국염색가공학회지
pISSN 1229-0033, eISSN 2234-036X
연구논문(기술)
https://doi.org/10.5764/TCF.2017.29.4.284

글리옥살 처리 면직물의 백도 개선에 대한 연구 – 첨가제의 영향 –

Study on the Whiteness Improvement of Glyoxal Treated Cotton Fabric - Effects of Additives -

*Corresponding author
Bum Hoon Lee
(bhlee@shinhan.ac.kr)

조항성[1], 이범훈*
신한대학교 섬유소재공학과, [1]한국생산기술연구원

Hang Sung Cho[1] and Bum Hoon Lee*
Department of Textile Materials Engineering, Shinhan University, Uijeongbu, Korea
[1]Korea Institute of Industrial Technology, Ansan, Korea

Received_November 27, 2017
Revised_December 18, 2017
Accepted_December 22, 2017

Abstract The glyoxal has been used as formaldehyde free DP(durable press) agents in wrinkle free treatment for cotton fabrics. However, the yellowing problem is a disadvantage of DP finishing process for cotton fabrics with glyoxal. In order to improve the whiteness, it was investigated that the effect of coreactant and treatment method with various whitening additives such as STB(sodium tetraborate, $Na_2B_4O_7$), SPB(sodium perborate, $NaBO_3$), SC(sodium chlorite, $NaClO_2$) and SPC(sodium percarbonate, $Na_2CO_3 \cdot 1.5\ H_2O_2$). The increasing the concentration of whitening additives(STB, SPB, SC and SPC), the whiteness and the strength retention ratio of cotton fabrics were increased but the wrinkle recovery angles were decreased in one bath method. It was not suitable to improve whiteness because the whiteness value is about 60. In the case of SC used two bath method, the whiteness is near 70, which is similar to untreated fabrics, without decreasing of WRA and strength.

Keywords *durable-press finishing, crosslinking, WRA, whiteness, strength retention*

Textile Coloration and Finishing
TCF 29-4/2017-12/284-290
©2017 The Korean Society of Dyers and Finishers

1. 서 론

면, 마, 레이온 등의 셀룰로오스계 섬유제품은 착용하거나 세탁할 때 쉽게 구김이 가기 때문에 구김을 방지하기 위한 가공이 필요하다. 이러한 방추가공은 원하지 않는 구김을 방지할 수 있는 가공방법으로 셀룰로오스계 섬유 내부의 비결정 영역에서 섬유의 하이드록시기(–OH)가 가교제와 반응하여 이웃하는 분자를 상호 연결시켜 주기 때문에 면섬유 직물의 방추성, 방축성, W&W(wash & wear)성, DP(durable press)성 등을 향상시킨다.

지금까지 면직물의 가교제로 요소 폼알데하이드 수지, 멜라민 폼알데하이드 수지, 환상 요소화합물 등이 널리 사용되어 왔으나 인체에 해로운 폼알데하이드를 발생시키기 때문에 사용이 제한되고 있는 실정이다. 또한 형태안정성과 방추성, 방축성이 우수하고, 유연성, 속건성, 흡습성 등이 우수한 증기상 가공이 연구되었는데, 촉매로 사용되는 아황산 기체로 인한 심한 강도저하, 염색물의 색상변화, 유리 폼알데하이드 발생 등의 단점[1-3]이 제기되어 왔다.

따라서 현재 DP 가공 분야에서는 폼알데하이드를 유리시키지 않으면서 높은 안정성을 부여하는 가공제에 대한 연구가 진행 중이며 일부 상업화 가능성을 보이고 있다.

그 중 DP성능을 유지하며 폼알데하이드를 유리시키지 않는 것으로 알려진 CA(citric acid), BTCA(1,2,3,4-butanetetracarboxylic acid)와 같은 폴리카복실산계의 가교제에 대한 연구가 다수 진행되었다.

그러나 폴리카복실산계열은 비교적 높은 온도에서

열고정하기 때문에 면섬유의 상해로 인한 인장강도의 저하와 가공제의 높은 가격으로 실용적인 면에서 떨어지며 촉매로 쓰이는 SHP(sodium hypophosphite)의 인(P) 원자로 인한 폐수의 환경부하 문제 및 일부 염색물의 색상변화, 가교결합의 절단 등의 문제점[4]으로 인하여 상업화 되지 못하고 있다.

이러한 이유로 가격이 저렴하고 취급이 용이하여 상업적 이용 가능성이 높은 글리옥살에 대한 연구[5,6]가 관심을 받고 있다.

그러나 글리옥살은 기존 DP 가공과 유사한 WRA (wrinkle recovery angle) 및 DP 성능을 유지하며 염소를 흡착하지 않고 폼알데하이드를 발생시키지 않는 장점이 있으나 강도와 백도가 저하되어 상업화가 제한되고 있는 실정[5,6]이다. 이러한 단점을 개선하기 위하여 촉매의 종류, 공촉매를 활용하는 방법 및 유연제 등 기타 각종 첨가제를 사용한 연구가 진행[7-12]되었으나 아직 만족할 만한 결과가 보고되지 않고 있다.

전 연구[13]에서는 가교제로 글리옥살을 촉매로 AAS (aluminium ammonium sulfate)를 이용한 면직물의 DP가공에서 백도와 강도를 증가시키기 위하여 다양한 첨가제의 영향을 확인한 결과 인장강도 및 WRA를 크게 감소시키지 않고 백도 향상에 효과가 있음을 확인하였다.

따라서 본 연구에서는 기존에 사용한 촉매인 AAS에 비하여 글리옥살의 촉매로 가장 보편적으로 연구되고 있는 촉매로 AS(aluminium sulfate)를 사용하였을 때, 첨가제 및 coreactant의 종류 및 처리방법이 면직물의 백도, 강도 및 WRA에 미치는 영향을 확인해 보고자 하였다.

2. 실 험

2.1 시료

본 연구에 사용된 시료는 탈호, 정련, 표백, 머서화된 면직물이며 특성은 Table 1과 같다.

2.2 가공약제

가교제로는 글리옥살(40% w/w 수용액, Taeyang Chemicals, Korea), 촉매는 AS(aluminium sulfate, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$, Shinyo Pure Chemicals, Japan)를 사용하였다. Coreactant로는 EG(ethylene glycol, Duksan Pharmaceutical Co., Korea) 1급과 DEG(diethylene glycol, Duksan Pharmaceutical Co., Korea) 1급을 사용하였다. 첨가제로는 STB(sodium tetraborate, $Na_2B_4O_7$, Shinyo Pure Chemicals Co., Korea), SPB(sodium perborate, $NaBO_3$, Junsei Chemical Co., Japan), SC(sodium chlorite, $NaClO_2$, Kanto Chemical Co., Japan), SPC(sodium percarbonate, $Na_2CO_3 \cdot 1.5\ H_2O_2$, Duksan Pharmaceutical Co., Korea)를 사용하였다.

2.3 실험방법

2.3.1 가공제 처리

글리옥살과 촉매의 몰비는 이전 연구 결과[7]를 바탕으로 패딩액 조성을 글리옥살 5% o.w.b에 AS/글리옥살의 몰비를 0.01로 고정하였고, coreactant의 종류

Table 1. Characteristics of cotton fabric

Structure of fabric	Composition	cotton 100%
	Weave	plain
	Yarn number, Ne('s)	20×20
	Fabric count(ends/in×picks/in)	68×52
	Weight(g/m^2)	108
Initial properties of cotton fabric	WRA (w+f)o	188
	Whiteness Index(D6510)	76.6
	Breaking strength(kg · f/mm^2) (1″raveled strip)	69.7

및 투입비율에 따른 영향을 확인하기 위하여 coreactant/글리옥살의 몰비를 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0, 1.25, 1.5로 하여 coreactant의 최적 농도를 확인하였다.

백도 향상을 위하여 추가로 첨가한 첨가제는 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05% o.w.b로 변경하여 가교제와 촉매 및 첨가제를 모두 혼합한 패딩액으로 1욕법에 대한 실험을 진행하여 첨가제의 최적 농도를 확인하였다. 또한 2욕법의 경우 제 1액에는 가교제, 촉매 및 coreactant를 넣고 패딩한 후 건조, 열고정하였고 이후 제 1액으로 처리한 직물을 첨가제가 용해된 제 2액에 15, 30, 45, 60분간 침지시켜 물성 변화를 확인하였다.

패딩은 패더(Werner Mathis, air pressure 1 bar, fabric speed 1m/min, Swiss)를 사용하여 2dip-2nip으로 wet-pick up은 107±2%로 진행하였다.

2.3.2 예비건조 및 열고정

패딩한 직물은 Laboratory Drying and Curing Machine(CH-815, Werner Mathis AG, Swiss)을 사용하여 85℃에서 3분간 예비건조시킨 후 150℃에서 3분간 열고정하였다. 이후 흐르는 물에서 30분간 수세한 후 85℃에서 3분간 다시 건조하였다.

2.4 물성분석

2.4.1 방추도

AATCC test method 66-1998에 따라 Monsanto법으로 측정하였다.

2.4.2 인장강도

ASTM D 1682-64(1″raveled strip method)를 사용하여 Instron(Japan Orientic Co., RTM-500, Japan)에서 경사 방향을 측정하였다.

2.4.3 백도

AATCC test method 110-2000에 따라 X-rite Spectrophotometer를 사용하여 D_{65}[10] 시야에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Coreactant의 영향

글리옥살과 촉매의 몰비는 이전 연구 결과[7]를 바탕으로 패딩액 조성을 글리옥살 5% o.w.b에 AS/글리옥살의 몰비를 0.01로 고정하였고, coreactant의 종류 및 투입비율에 따른 영향을 확인하기 위하여 coreactant/글리옥살의 몰비를 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0, 1.25, 1.5로 하여 coreactant의 최적 농도를 확인하였다.

Figure 1(a)는 글리옥살 5% o.w.b에 AS/글리옥살의 몰비를 0.01로 고정하고 coreactant/글리옥살 몰비를 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0, 1.25, 1.5로 증가시켜 백도를 확인한 결과를 나타낸 것이다. Coreactant를 첨가하지 않은 경우에 비하여 첨가한 경우의 백도가 다소 증가하는 것으로 확인되었으나, coreactant의 종류 및 몰비 0.25 이상으로 비율을 높였을 때 유의하게 증가하지 않으므로, 백도 향상을 위해서는 coreactant를 소량 첨가하는 것만으로도 효과를 확인할 수 있었다. 이것은 글리옥살의 coreactant로 많이 적용되고 있는 글리콜은 글리옥살 패딩액에 첨가되어 셀룰로오스에 가교반응시킬 경우 예비건조 과정에서 글리옥살의 알데히드기와 셀룰로오스의 하이드록시기가 반

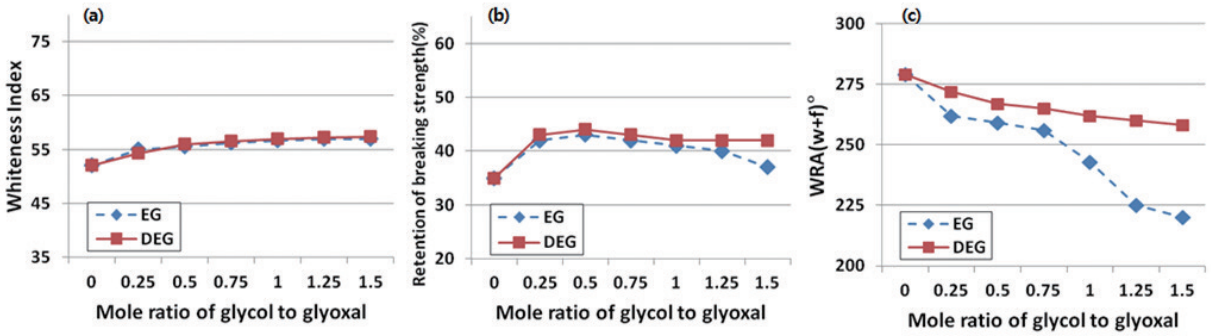

Figure 1. Effect of glycols on (a) whiteness index, (b) retention of breaking strength, (c) wrinkle recovery angle of treated fabrics; glyoxal 5%, AS/glyoxal mole ratio 0.01, curing 150℃, 3 min.

응하여 hemiacetal을 형성하고 이후의 열처리과정에서 이 hemiacetal이 글리콜과 반응하여 최종적인 가교결합이 형성[9]되는 것으로 알려져 있다.

따라서 글리콜류의 하이드록시기가 글리옥살과 셀룰로오스와의 반응하여 hemiacetal을 형성하는 과정에서 미반응된 글리옥살의 알데히드기와 반응하여 알데히드기를 제거시켜 주는 것으로 분자쇄의 길이에 대한 영향은 크게 없는 것으로 판단된다.

Figure 1(b)와 (c)에서 EG와 DEG를 사용하였을 때 인장강도와 WRA의 변화를 나타낸 것이다. 글리콜의 종류에 상관없이 첨가된 몰비가 증가할수록 인장강도가 떨어지고, WRA도 감소하는 것으로 나타났다. 특히 DEG에 비하여 EG의 감소폭이 높게 나타났는데 이는 상대적으로 분자쇄가 짧은 EG에 비하여 분자쇄가 긴 DEG의 경우 인장과 굽힘에 대한 회복이 상대적으로 좋기 때문으로 판단된다. 또한, 몰비가 증가함에 따라 전반적인 감소를 보이는 것은 글리옥살과 셀룰로오스의 반응에서 적정 몰비 이상에서는 글리콜류의 하이드록시기와 셀룰로오스의 하이드록시기가 글리옥살과 경쟁반응으로 인하여 글리옥살의 DP효율이 낮아지는 것으로 추정된다.

따라서 백도, 강도 및 WRA에 대한 영향을 비교 분석한 결과 coreactant로는 분자쇄의 길이가 긴 DEG가 적합하고 글리옥살과의 적정 몰비는 0.5로 확인되었다.

3.2 첨가제 및 첨가 방법에 대한 영향

3.2.1 1욕법에서 첨가제의 영향

글리옥살의 농도를 5% o.w.b, AS/글리옥살의 몰비를 0.01, 첨가제들의 농도를 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05% o.w.b로 패딩액을 준비하여 2dip-2nip으로 wet-pick up은 107±2%가 되도록 하여 85℃에서 3분간 예비건조시킨 후 150℃에서 3분간 열고정을 실시하여 첨가제의 종류와 농도에 대한 영향을 확인하였다.

Figure 2(a)는 첨가제의 종류와 농도에 따른 처리직물의 백도를 나타낸 것이다. 첨가제의 농도가 증가할수록 백도가 다소 증가하는 경향을 보였으며 SPC가 가장 증가하는 것으로 나타났으나 전체적으로 60 이하로 미처리 직물에 비하여 10% 내외 백도의 증진을 보여 큰 효과를 확인할 수 없었다.

Figure 2(b)는 동일한 조건에서 처리했을 때 인장강도의 변화를 확인한 결과이다. STB, SPB, SC, SPC는 농도가 증가함에 따라 인장강도가 증가하였다.

Figure 2(c)는 첨가제의 종류와 농도에 따른 WRA의 결과를 나타낸 것이다. 첨가제의 종류와 무관하게 첨가제의 농도가 증가함에 따라 WRA가 감소하는 경향을 나타내었으며 첨가제의 농도가 0.03% o.w.b부근에서 백도 개선에 비하여 WRA의 저하 및 인장강도의 저하가 크게 나타나 임계 농도로 판단된다. 이는 첨가제가 가수분해되어 알칼리성을 보이게 됨에 따라 산성 촉매 하에서 진행되는 촉매의 함량의 감소로 인하여 글리옥살과 셀룰로오스간의 반응을 지연시키기 때문인 것으로 추정된다. 또한 coreactant에 대한 영향을 확인한 결과 WRA의 감소에 비하여 백도와 인장강도 개선에 효과가 있는 것으로 확인된 DEG를 기존 조성에 추가하여 첨가제만 투입한 것에 비하여 개선되는지 Figure 3에 비교하였다. DEG의 추가는 백도 향상에

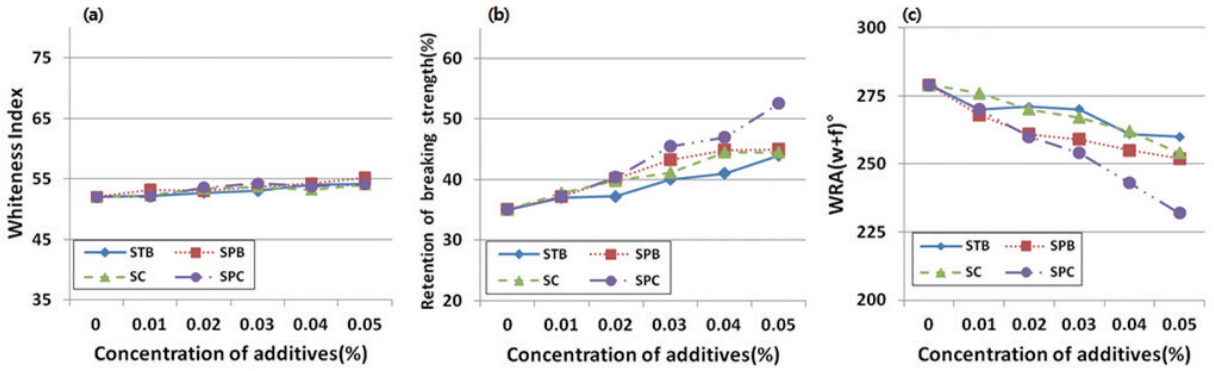

Figure 2. Effect of additives on (a) whiteness index, (b) retention of breaking strength, (c) wrinkle recovery angle of treated fabrics using one-bath method; glyoxal 5%o.w.b, AS/glyoxal mole ratio=0.01.

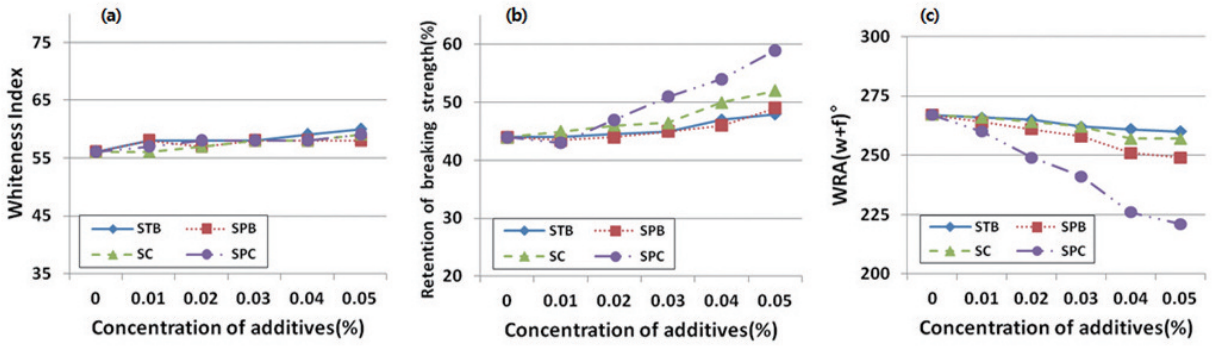

Figure 3. Effect of additives on (a) whiteness index, (b) retention of breaking strength, (c) wrinkle recovery angle of treated fabrics using one-bath method; glyoxal 5% o.w.b, DEG/glyoxal mole ratio=0.5, AS/glyoxal mole ratio=0.01.

는 일부 기여하는 것으로 확인되었으나 60 이하로 완전개선이 어려웠고 인장강도와 WRA의 개선에는 크게 기여하지 못하는 것으로 나타났다.

3.2.2 2욕법에서 첨가제의 영향

1욕법으로 실험한 결과 첨가제가 촉매 조건의 변화를 유발하므로 가교 반응에 영향을 미치는 것으로 판단되어 가교제, 촉매를 함께 글리옥살 5% o.w.b, AS/글리옥살 몰비 0.01로 조성하여 제 1액에 넣고 직물을 패딩한 후 예비건조, 열고정하여 직물에 가교결합을 형성시킨 후 제 2액에는 1욕법 실험을 통하여 확인된 첨가제의 최적 농도 0.03% o.w.b로 패딩액을 만들어 1차 처리가 끝난 직물을 각각 15, 30, 45, 60분 동안 침지시켜 처리한 후 흐르는 물에서 수세하고 건조하였다.

Figure 4(a)는 첨가제별 적정농도에서 2욕법으로 처리한 직물의 백도 변화를 나타낸 것이다. 1욕법에 비하여 2욕법으로 처리한 직물의 백도가 높은 경향을 보였다. 특히 SC로 처리한 직물의 경우 미처리 직물의 백도인 76.6과 유사한 70 이상의 백도를 보였다. SC의 경우 산성 수용액 중에서 가수분해로 인하여 이산화염소를 발생시키게 되고 이때 발생한 이산화염소 성분이 표백효과를 나타내기 때문이라고 판단된다.

Figure 4(b)는 첨가제를 적정농도로 하여 2욕법에서 처리한 직물의 인장강도의 변화를 처리 시간에 따라 나타낸 것이다. 1욕법 처리와 비교하여 처리 시간이 증가함에 따라 강도가 증가하는 경향을 보였다.

Figure 4(c)는 첨가제를 적정농도로 하여 2욕법에서 처리한 직물의 WRA의 변화를 나타내었다. 첨가제의 처리 시간이 증가함에 따라 WRA의 값이 감소하였으며, SC를 제외하고 모두 WRA의 값이 260 미만으로 감소하였다. SC의 경우 60분에서도 260 이상의 WRA를 나타내었다. SC를 첨가제로 사용하였을 경우 260 이상의 WRA를 유지하면서 강도와 백도를 크게 향상시킬 수 있었다.

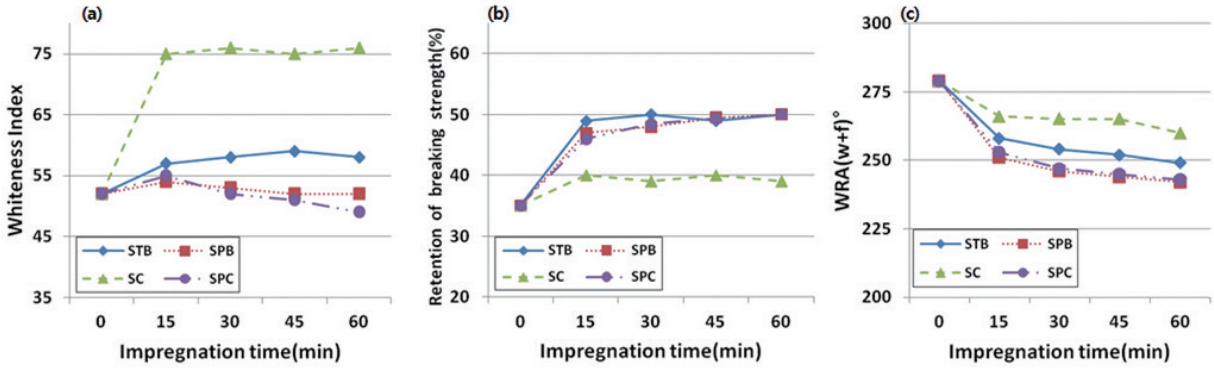

Figure 4. Effect of additives on (a) whiteness index, (b) retention of breaking strength, (c) wrinkle recovery angle of treated fabrics using two-bath method; glyoxal 5% o.w.b, AS/glyoxal mole ratio=0.01.

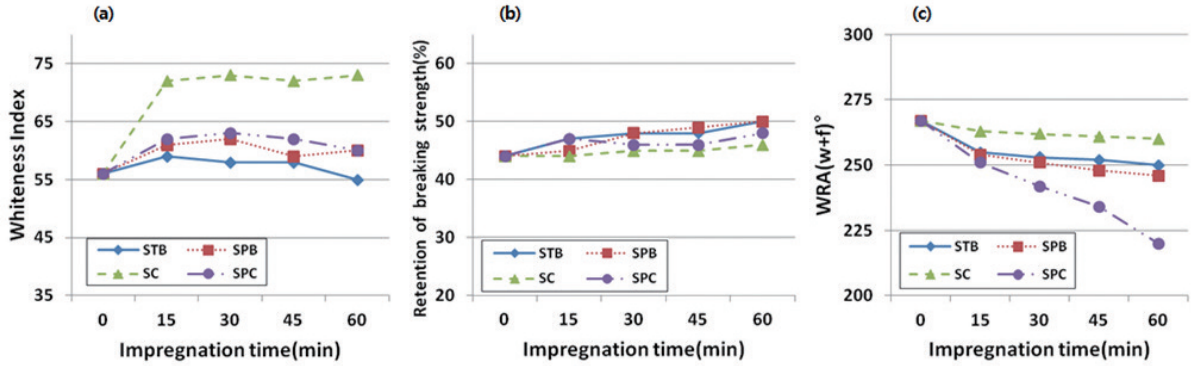

Figure 5. Effect of additives on (a) whiteness index, (b) retention of breaking strength, (c) wrinkle recovery angle of treated fabrics using two-bath method; glyoxal 5% o.w.b, DEG/glyoxal mole ratio=0.5, AS/glyoxal mole ratio=0.01.

따라서 SC를 첨가제로 사용해서 2욕법으로 처리하면 직물에 매우 우수한 물성이 부여되는 것으로 보인다. 첨가제의 처리 방법으로 1욕법과 2욕법을 수행한 결과 1욕법으로 처리했을 경우는 백도는 증가하지만 WRA가 크게 감소하는 반면 2욕법에서는 백도가 증가하면서 동시에 높은 WRA의 직물을 얻을 수 있었다. 그리고 coreactant에 대한 영향을 확인한 결과 WRA의 감소에 비하여 백도와 인장강도 개선에 효과가 있는 것으로 확인된 DEG를 기존 조성에 추가하여 첨가제만 투입한 것에 비하여 개선되는지 2욕법에서도 상호 Figure 5에 비교하였다. 백도와 WRA의 경우 DEG를 추가하지 않은 경우와 거의 유사한 경향을 보이는 반면 인장강도에 있어서는 DEG를 추가하지 않은 경우에 비하여 강도 변화가 크게 없는 것으로 확인되었다. 또한 선행연구[13]에서 사용한 촉매인 AAS와 비교하였을 때 강도 및 WRA의 변화는 유의한 차이가 발견되지 않았으나 백도가 5~10 수준으로 상향됨을 확인할 수 있었다.

따라서 글리옥살을 사용한 면직물의 방추가공에서 백도의 향상을 위해서는 AS를 촉매로 사용하여 SC를 coreactant인 DEG와 함께 2욕법으로 처리하는 것이 가장 효과가 있는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

비포르말린계 가교제인 글리옥살의 촉매로 AS를 사용하고 coreactant로서 EG와 DEG를 사용할 경우, 백도의 향상과 인장강도의 감소에 효과가 있는 것으로 확인되었다. 특히 분자량이 상대적으로 큰 DEG가 coreactant로 적합함을 확인하였다.

백도 향상을 위해 첨가된 첨가제를 coreactant와 함께 처리할 경우 처리 방법에 따라 차이를 보였으며 직물을 가교제, 촉매, coreactant 및 첨가제를 함께 투입하는 1욕법으로 처리할 경우, 백도와 인장강도는 증가하나 WRA가 감소하는 경향을 보였다.

그러나 2욕법으로 처리할 경우 첨가제 중 SC가 260 이상의 WRA를 유지하면서 인장강도와 백도가 증가하였고, 특히 백도의 경우 미처리 직물의 백도인 76.6과 거의 유사한 백도를 나타내었다.

이상의 결과로부터 SC를 coreactant인 DEG와 함께 사용하여 2욕법으로 처리하는 것이 가장 효과적인 방법임을 확인하였다.

References

1. C. Schramm and B. Rinderer, Nonformaldehyde Durable Press Finishing of Cotton Fabric: Quantitative Evaluation of Cellulose-bound Glyoxal, *Textile Research J.*, **72**, 357(2002).
2. C. Q. Yang and W. Wei, Evaluating Glutaraldehyde as a Nonformaldehyde Durable Press Finishing Agent for Cotton Fabrics, *Textile Research J.*, **70**, 230(2000).
3. X. Gu and C. Q. Yang, FT-IR Spectroscopy Study of the Formation of Cyclic Anhydride Intermediates of Polycarboxylic Acids Catalyzed by Sodium Hypophosphite, *Textile Research J.*, **70**, 64(2000).
4. S. B. Vukusic, DP Finishing with Polycarboxylic Acid

and Phosphono-Based Catalyst, *AATCC Review*, **10**, 14(2002).

5. C. M. Welch and G. F. Danna, Glyoxal as a Non-Nitrogenous Formaldehyde-Free Durable-Press Reagent for Cotton, *Textile Research J.*, **52**, 149(1982).
6. C. M. Welch and G. F. Danna, Glyoxal as a Formaldehyde-Free Durable Press Reagent for Mild Curing Applications, *Textile Research J.*, **53**, 181(1983).
7. E. S. Lee and S. I. Kim, Effect of Additives on Durable Press Cotton Fabrics Treated with a Glyoxal/Glycol Mixture, *J. Appl. Polym. Sci.*, **96**, 975(2005).
8. Y. H. Yu, E. S. Lee, and E. S. Bang, A New Catalyst for Glyoxal Durable Press Finish of Cotton Fabrics, *Fibers and Polymers*, **9**(6), 715(2008).
9. Y. C. Park and J. W. Kim, Color Change of Durable Press Finished Cellulosic Fabric by Catalyst(Ⅰ)-Effect Catalytic Activity on Color Change of Finished Fabric-, *J. Korean Fiber Soc.*, **34**, 629(1997).
10. B. A. K. Adrews and R. M. Rheinhardt, How Mixed Catalysts Differ, *Textile Research J.*, **52**, 123(1982).
11. U. Meyer, K. Muller, H. K. Routte, and H. Zollinger, Comparison of Catalytic Activities and Textile Mechanical Properties Observed in the Crosslinking of Cotton with Highly Active Catalysts, *Textile Research J.*, **46**, 691(1976).
12. K. C. Gupta and P. C. Metha, Highly Active Catalysts for Wrinkle-Resistance Finishing of Cellulosic Textiles, *Textile Research J.*, **41**, 75(1971).
13. H. S. Cho, B. S. Lee, S. H. Jeong, and E. S. Lee, Effect of Additives for Glyoxal/Aluminium Ammonium Sulfate in Durable Press Finish of Cotton Fabrics, *Textile Science and Engineering*, **43**(4), 172(2006).