

시아노에틸화 전처리가 면직물의 승화전사날염 공정에 미치는 영향

Effect of Cyanoethylation Pretreatment on the Sublimation Transfer Printing of Cotton Fabric

*Corresponding author

Do Gyu Bae
(dkbae@knu.ac.kr)

배도규*

경북대학교 바이오섬유소재학과

Do Gyu Bae*

Department of Bio-fibers and Materials Science, Kyungpook National University, Daegu, Korea

Received_July 24, 2020
Revised_August 21, 2020
Accepted_August 31, 2020

Abstract The primary and secondary alcohols in cellulose reacted with acrylonitrile(AN) in the presence of strong alkalis to form cyanoethylated cellulose. The partially cyanoethylated cotton(CEC) fabric with AN in the presence of aqueous sodium hydroxide solution was described, including effects of treatment time and reagent concentrations. The weight increases of cotton fabric were shown to be linearly related to the treatment time, temperature and concentration of sodium hydroxide. The physical properties such as shrinkage ratio and tensile strength were proportional to the weight increases without significant impact on elongation. But the moisture regain decreased with decreasing hydrophilicity. The degree of substitution(DS) and transfer ratio were linearly related to the weight increases. In the CEC with increasing weight up to 24.9%, it has been obtained with DS up to 0.63-0.67 cyanoethyl groups per anhydroglucose and transferring ratio up to 87.7%. The color fastness to washing by sublimation transfer printing was improved by the cyanoethylation.

Textile Coloration and Finishing

TCF 32-3/2020-9/135-141

© 2020 The Korean Society of Dyers and Finishers

Keywords cotton fabric, cyanoethylation, acrylonitrile monomer, cyanoethylated cotton, sublimation transfer, dyeing fastness, elemental analysis

1. 서 론

면섬유는 친수성과 흡착 용량 개선, 생물활성 능력 향상 등의 화학적 개질 공정에 대한 산업적 요구가 계속되고 있다. 그 중 시아노에틸화는 Michael 첨가반응에 의해 셀룰로오스 수산기에 아크릴로니트릴(AN)을 부가시킨 cellulose ether화 반응으로¹⁾ 형태학적 구조에 거의 변화를 주지 않으면서 rot resistance 개선, 열안정성의 향상, 고유전성 등의 목적으로 오래전부터 연구되어 왔다²⁾.

면섬유의 시아노에틸화는 기상법과 액상법으로 나눌 수 있으며 액상법은 다시 1단법과 2단법으로 구분된다³⁾. 기상법은 알칼리 용액으로 팽윤시킨 섬유를 AN의 증기 중에서 반응시키는 방법으로 산업적인 측면에서의 연구는 미미하며, 액상법은 액

체 상태의 아크릴로니트릴과 반응시키는 방법으로, 1단법은 알칼리와 AN을 동시 처리하는 방법이며 2단법은 먼저 알칼리를 처리한 후에 AN용액으로 처리하는 방법으로 이 경우 AN과 물과의 부반응으로 다량의 β,β' -oxydipropionitrile이 생성된다⁴⁾.

먼저 2단법 시아노에틸화 연구로서는 Compton^{5,6)}은 패키지형 염색기에서 먼저 수용성 알칼리 액으로 처리한 다음 AN용액으로 시아노에틸화한 후, 시아노에틸화에 따른 수분율, 단섬유의 단면 형태, 여러 가지 물리적 성질 그리고 여러 종류의 염료에 대한 염색성 변화에 대해서 보고하였다.

Grant⁷⁾는 직물 수용성 알칼리 액을 패딩으로 의복은 원심분리로 pick up율을 각각 조정하고 적층하여 AN을 처리한 후 여러 가지 물리적 성질의 변화와 시아노에틸화 반응 거동에 대해서 검토하였으며, 시아노에틸화(3.5% nitrogen)에 따른 염료별 염착특성과 염색견뢰도에 대한 자세한 연구가 이루어졌으며

8), 수용성 알칼리 액에 염의 첨가가 시아노에틸화에 미치는 영향에 대해서도 검토하여 약 20% 초과 요오드화나트륨을 함유하는 2% 수산화나트륨 용액은 시아노에틸화 속도를 증가시키는데 효과적이라는 결론을 얻었다^{9,10)}.

한편 높은 치환도를 얻기 위한 1단법은 AN과 물과의 부반응을 최소화하고 면 패키지의 pick up율을 조절하는 원심처리를 해야 하는 단점을 극복하기 위한 개질 방법으로, Gruber⁴⁾는 패키지형 염색기에서 여러 가지 조건별로 시험하여 패키지 내 외부에 균일하게 질소가 존재하는 결과를 얻었으며, 2단법과 비교해서 시아노에틸화 반응성, 강력과 신도 등에서 대등한 결과를 얻었으며, Bikales⁹⁾는 AN의 다양한 알칼리 염(salt) 용액에 대한 용해도를 구하고 시아노에틸화하여 질소 함유량과 물리적 성질을 구하여 2단법과 비교한 결과를 보고하였다. 1단법은 알칼리 용액을 액상 AN 용액에 분산시키고 그 혼합액으로 시아노에틸화하는 것으로 발전했다. 이러한 변형된 공정의 엄밀한 조건으로 파일롯트 생산 조작에서 만족할 만한 부분 시아노에틸화 면을 얻을 수 있었다^{3,4)}.

20C 후반부터 발전하기 시작한 디지털 기술은 염색 산업에도 큰 변화를 가져와 현재는 DTP(digital textile printing)로 대변되는 디지털 전성시대를 맞이하고 있다. DTP 기술은 여러 가지 형태로 나타나고 있는데, 승화 전사날염도 이에 속한다. 승화전사에 사용되는 전사지는 분산염료를 플로팅하여 사용하기 때문에 이에 친화성이 있는 소수성 섬유소재만 승화전사가 가능하다. 친수성 섬유인 면직물은 당연히 승화 전사날염이 불가능하기 때문에, 이를 개선하기 위한 여러 가지 개질 시도가 있었지만¹¹⁾ 여러 가지 이유로 만족할 만한 결과에 이르지 못했다.

본 연구에서는 승화 전사날염 가능한 면직물을 제조하기 위해, AN의 처리 시간과 NaOH 처리농도에 따른 면직물의 시아노에틸화 정도를 구하였으며 이에 따른 수축율, 강력, 신도, 수분율 그리고 치환도 값을 구하여 시아노에틸화에 따른 면직물의 물리적 성질의 변화를 검토하였으며, 시아노에틸화 면직물의 전사율과 염색견뢰도를 측정하여 실질적인 활용 가능성을 확인하였다.

2. 실험

2.1 시험포 및 시약

본 실험에 사용한 직물시료는 Table 1과 같은 시험용 표준 면백포를, 욱비 1:30의 2% sodium hydroxide 용액에서 10 0°C에서 1시간 동안 정련 후 중화, 수세, 건조하여 사용하였으며, 실험에 사용된 시약은 acrylonitrile(CH₂CHCN)(AN), sodium hydroxide(NaOH)와 acetic acid(CH₃COOH)로써 1급 시약 그대로 사용하였다.

2.2 면직물의 시아노에틸화

면직물의 시아노에틸화는 먼저 sodium hydroxide 용액으로 mangle(HS-9563, Hwa Sung Engineering Co., Korea)을 사용하여 120% pick up율이 되도록 패딩하여 건조한 후, AN

용액에 침지하였으며 처리가 끝난 후 바로 2% 초산용액으로 중화시킨 후 수세-건조하였다. 이 때 pick up율은 아래의 식(1)과 같은 방법으로 구하였다.

$$Pick\ up(\%) = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100 \quad (1)$$

where,

W₁ : Weight before padding

W₂ : Weight after padding

2.2.1 AN용액에서의 처리온도와 시간에 따른 무게 증가율

8% sodium hydroxide 용액으로 패딩하여 70°C에서 각각 3분과 5분 건조한 후, 40°C 또는 50°C의 AN 용액에서 5분에서 50분간 침지하였으며, 처리가 끝난 후 중화-수세-건조하여 무게 증가율을 식(2)에 구하였다.

$$Percentage\ weight\ increase(\%) = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100 \quad (2)$$

where,

W₁ : Weight before cyanoethylation

W₂ : Weight after cyanoethylation

2.2.2 Sodium hydroxide 처리 농도에 따른 무게 증가율

Sodium hydroxide 농도를 1, 2, 4, 6, 8% 용액으로 하여 패딩한 후 5분 건조하였고, AN 처리온도와 시간은 각각 40°C와 30분에서 2.1과 같이 진행하였다.

2.3 시아노에틸화 면직물의 물성

2.2에서 얻은 시아노에틸화 면직물의 수축률은 아래의 식(3)과 같은 방법으로 구하였으며, 인장강력과 신도의 변화는 만능재료 시험기(OTT-003, Oriental TM, Korea)로 KS K 0220에 준하여 측정하였으며, 수분율은 KS K 0520의 방법으로 측정하였다.

$$Shrinkage\ ratio(\%) = \frac{L_2 - L_1}{L_1} \times 100 \quad (3)$$

where,

L₁ : Length before cyanoethylation

L₂ : Length after cyanoethylation

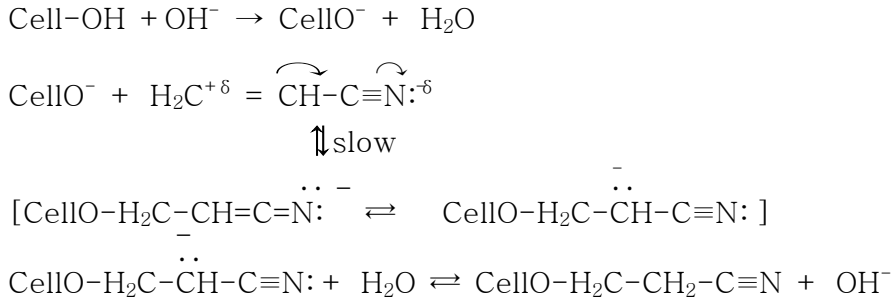


Figure 1. Scheme of cyanoethylcellulose formation¹³⁾.

2.4 시아노에틸화 면직물의 치환도

반응정도(치환도)의 정량적 분석을 위해서 원소분석(Elemental Analyzer, Flash 2000, Thermofisher, Italy)이 이루어졌으며, 얻은 질소(N) 함량의 결과를 근거로 아래의 식(4)¹²⁾로부터 치환도를 구하였으며, 무게증가율에 의한 치환도는 식(5)로부터 구하였다.

$$D.S. = \frac{162 \times N}{14 - 53 \times N} \tag{4}$$

where,

N : Substituted nitrogen(N) content after cyanoethylation

162 : Molecular weight of anhydroglucose unit(AGU) in cellulose

53 : Molecular weight of AN

$$\text{Weight increase}(\%) = \frac{[162(1-x) + 215x] - 162}{162} \times 100 \tag{5}$$

where,

x : Degree of AN substitution(D.S.)

2.5 시아노에틸화 면직물의 승화전사율

시아노에틸화 면직물의 승화전사율을 구하였다. 먼저 magenta 염료(C.I. Red 60)로 색농도 구간을 최대치(최대량 100%로 plotting 했을 때 염료량은 2.8×10⁻⁴g/cm²)의 1/10씩 증가시켜 전사지를 출력한 다음, 최대흡수 파장에서 전사지의 K/S 값을 색채색차계(Minolta Chroma CR-300, Japan)로 측정하여 색농도에 따른 K/S 값으로 검량선을 구하였다. 시아노에틸화 면직물의 승화전사율은 100% 전사지로 승화전사 후 전사지의 K/S 값을 측정하여 미리 구한 검량선으로 색농도를 구한 후 아래의 식(6)에 의해 승화전사율을 구하였다. 승화전사는 평판

전사기로 200°C에서 40초간 이루어졌다.

$$\text{Sublimation transfer ratio}(\%) = 100 - S_t \tag{6}$$

where,

S_t : Colour strength retention (%) of transfer paper after transfer printing by sublimation

2.6 세탁견뢰도 측정

세탁견뢰도는 KS K ISO 105-C06, A2S:2010법에 따라 평가하였다. 이 때 침부 백포는 다섬교직포 DW형이 사용되었다.

3. 결과 및 고찰

Figure 1은 면직물의 시아노에틸화 반응을 나타낸 그림으로서 먼저 NaOH에 의해 셀룰로오스는 반응성이 큰 C6의 -OH에서 먼저 cellulosate ion이 생성되며 생성되는 양은 NaOH 농도에 따른 평형에 의존하게 되며, cellulosate ion 농도와 AN 농도의 증가는 시아노에틸화 면의 생성을 유리하게 할 것으로 기대된다.

Figure 2와 Figure 3은 AN 용액에서의 처리온도와 시간에 따른 무게증가율을 나타낸 그림으로, 처리온도가 높을수록 처리시간이 길수록 무게증가율도 높게 나타났으며 처리시간과의 관계는 1차함수의 관계로 나타났다. 시아노에틸화 반응은 가역 반응으로 정반응으로 많이 진행될수록 시아노에틸화 결과로 무게증가율도 증가하게 되는데, cellulosate ion과 AN과의 반응 속도가 느리기 때문에 이 반응이 시아노에틸화를 지배하는 반응이라고 볼 수 있으며, AN 처리온도의 증가는 이 반응 속도를 증가시키기 때문에 결과적으로 무게 증가율도 증가되는 것으로 생각된다.

패딩 후 건조시간을 3분과 5분으로 한 Figure 2와 Figure 3의 결과를 비교해 보면 후자의 무게증가율이 크다는 것을 알 수 있다. 이는 건조시간에 따라 잔류하는 NaOH 용액의 양이 다르기 때문인 것으로 고려된다. 친수성의 NaOH 용액은 소수성의 AN 용액이 면직물로 접근하는 것을 차단하는 역할을 하

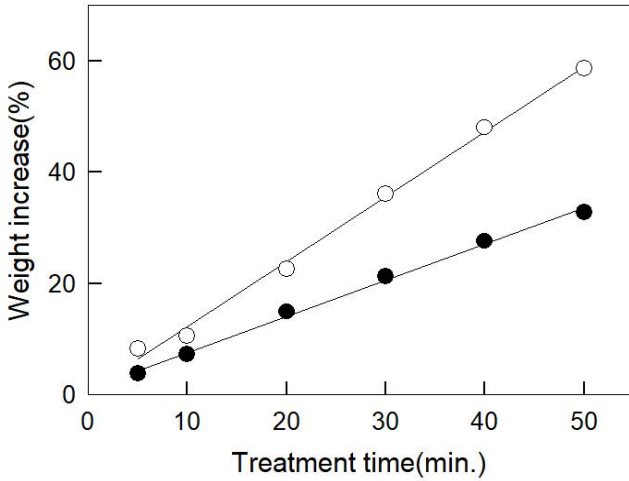


Figure 2. Weight increase depending on the AN treatment time at 40°C and 50°C, when drying time, temperature and NaOH concentration are 3 minutes, 70°C and 8%, respectively. ● ; 40°C, ○ ; 50°C

고 있어 잔류하는 NaOH 용액이 적을수록 즉, 건조 시간이 길수록 보다 쉽게 반응하기 때문인 것으로 고찰되며, 건조시간이 시아노에틸화 속도에 영향을 줄 수 있다는 것을 알 수 있다.

Figure 4의 NaOH 처리 농도에 따른 무게증가율을 나타낸 그림에서 보면, 처리농도와 무게증가율은 정의 직선적인 관계가 있다는 것을 볼 수 있다. 셀룰로오스 음이온의 농도는 NaOH 농도에 비례해서 증가되므로 NaOH 농도가 클수록 CEC도 많이 생성된 결과로 고려된다.

Figure 5는 시아노에틸화와 수축율의 관계를 나타낸 그림으

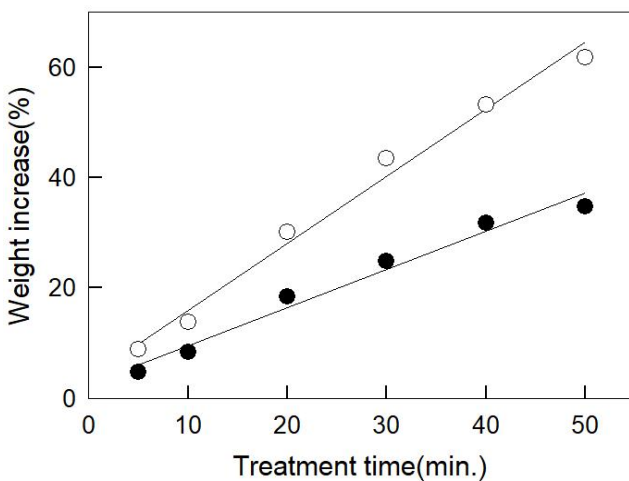


Figure 3. Weight increase depending on the AN treatment time at 40°C and 50°C, when drying time, temperature and NaOH concentration are 5 minutes, 70°C and 8%, respectively. ● ; 40°C, ○ ; 50°C

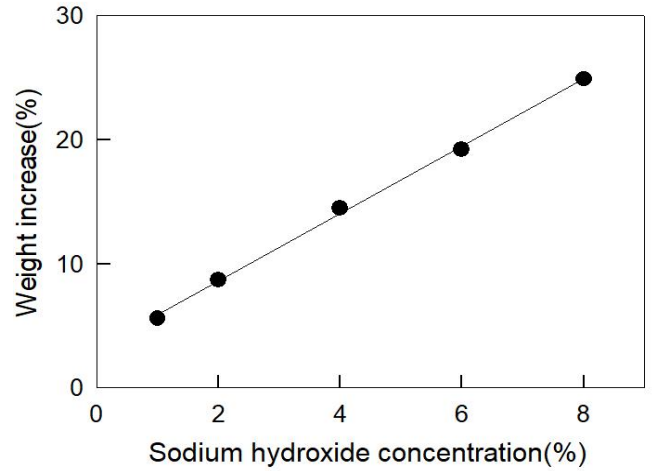


Figure 4. Weight increase depending on the NaOH concentration, when drying time, AN treatment time and temperature are 5 minutes, 30 minutes and 40°C, respectively.

로서 경·위사 모두 무게증가에 따라 수축률도 증가하는 것으로 나타났다. 직물의 수축은 주로 준 안정한 상태(meta stable state)와 시아노에틸화의 영향에 의한 에너지 평형의 재정립의 결과로 나타난다. 준 안정한 상태의 이유는 유도된 에너지 상태로 직물을 유지하게 하는 섬유와 실, 실과 직물 사이에 작용하는 마찰력, 전단력 및 인장력에 의해 유지된다¹⁴⁾.

습식으로 처리되는 시아노에틸화는 섬유와 실과 직물에 작용하는 힘이 보다 안정한 상태로 되어 응력을 완화하게 되고 이러한 현상의 결과로 수축이 발생한다. 경사 방향이 수축율이

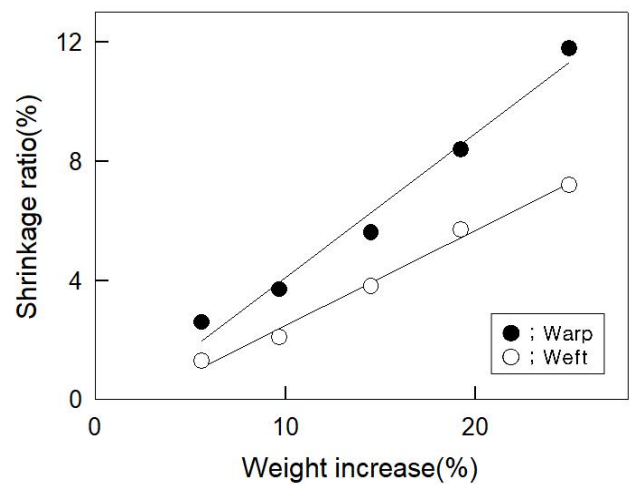


Figure 5. Shrinkage ratio of the cyanoethylated cotton fabrics depending on the weight increase, when drying time, AN treatment time and temperature are 5 minutes, 30 minutes and 40°C, respectively.

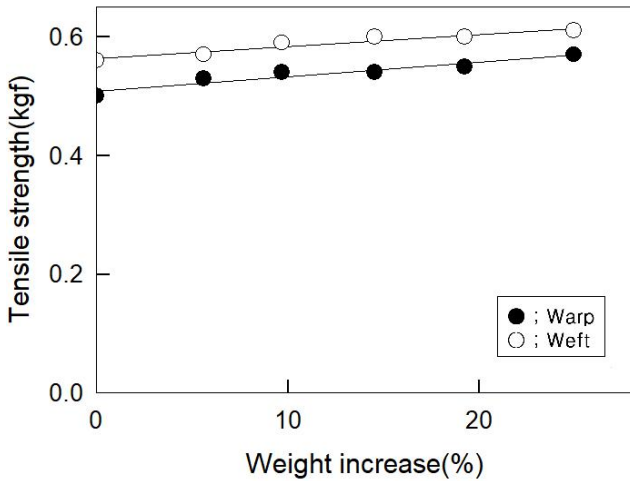


Figure 6. Tensile strength of the cyanoethylated cotton fabrics depending on the weight increase.

큰 것은 제직 공정 등에서 위사보다 더 큰 장력을 받기 때문인 것으로 고찰된다.

Figure 6은 시아노에틸화에 따른 강력의 변화를 나타낸 그림으로 경·위사 방향 모두 시아노에틸화가 될수록 강력은 약간 증가하는 것으로 나타났다. 수축률이 증가하면 섬유 굵기와 직물 밀도는 증가하게 되고⁵⁾ 이러한 이유로 강력이 증가하게 되는 것으로 고찰된다.

Figure 7의 시아노에틸화에 따른 신도의 변화에서는 경·위사 방향 모두 큰 변화는 보이지 않았지만 무게증가율 20%까지는 약간 감소하는 경향을 보이다가 그 이상에서는 증가하는 것으로 나타났다. 수축율과 강력의 결과에서 고찰되었던 여러 가지

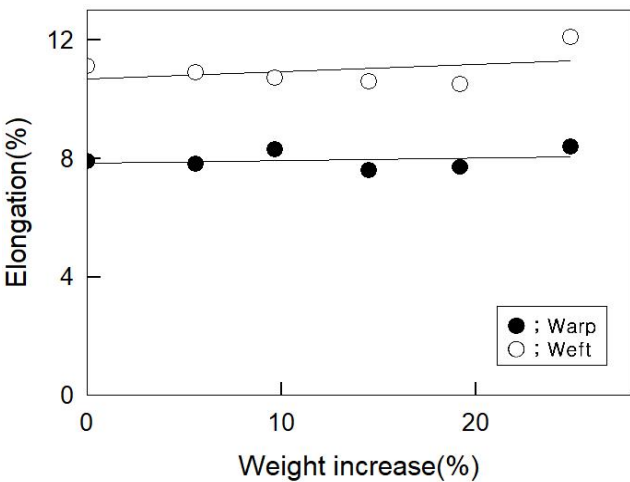


Figure 7. Elongation of the cyanoethylated cotton fabrics depending on the weight increase.

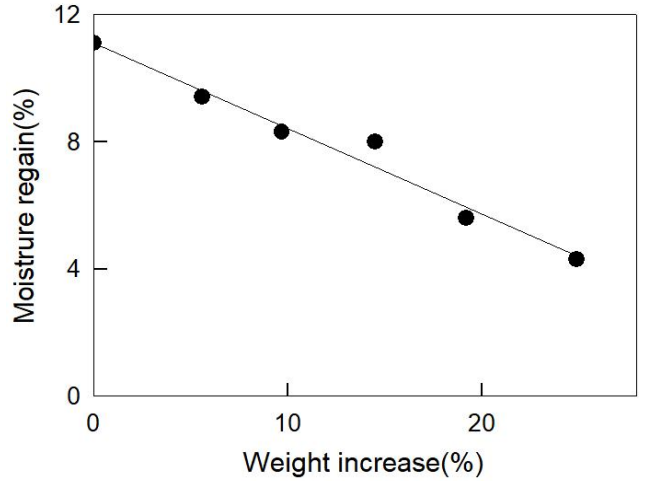


Figure 8. Moisture regain of the cyanoethylated cotton fabrics depending on the weight increase.

물리적 변화에도 크게 영향을 받지 않거나 영향의 가감에 의해 변화가 상쇄되어서 나타난 결과로 보여 진다.

Figure 8의 CEC의 수분율 그림에서 보면 수분율은 시아노에틸화와 반비례하는 것을 알 수 있으며, 무게증가율이 24.9%에서의 수분율은 4.3%로 나타나 미처리에 비해 1/2 이하로 감소되었다. 이러한 결과는 시아노에틸화로 인해 셀룰로오스의 수산기가 시아노에틸기로 치환됨에 따라 소수성이 증가하기 때문인 것으로 고려된다.

원소분석(식 4)과 무게증가율(식 5)로부터 얻은 AN의 치환도 값을 Figure 9에 나타내었다. 양자 모두 이상적인 1차 함수식으로 나타났으며, 무게증가율로부터 얻은 치환도 값이 약간 낮

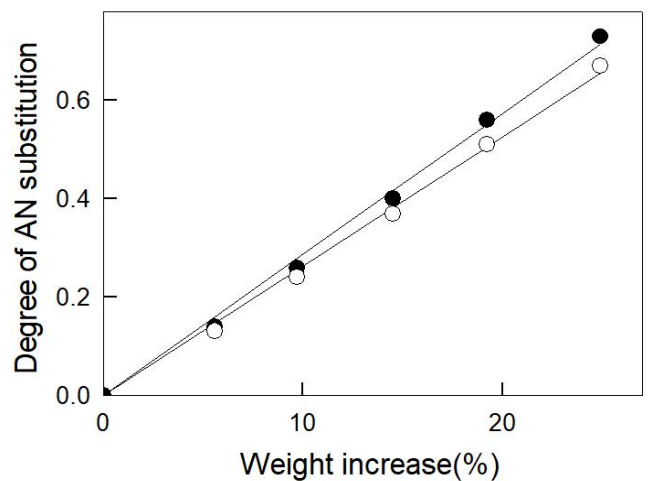


Figure 9. DS of AN substitution of the cyanoethylated cotton fabrics depending on the weight increase.

● ; obtained by elemental analysis
○ ; calculated by weight increase

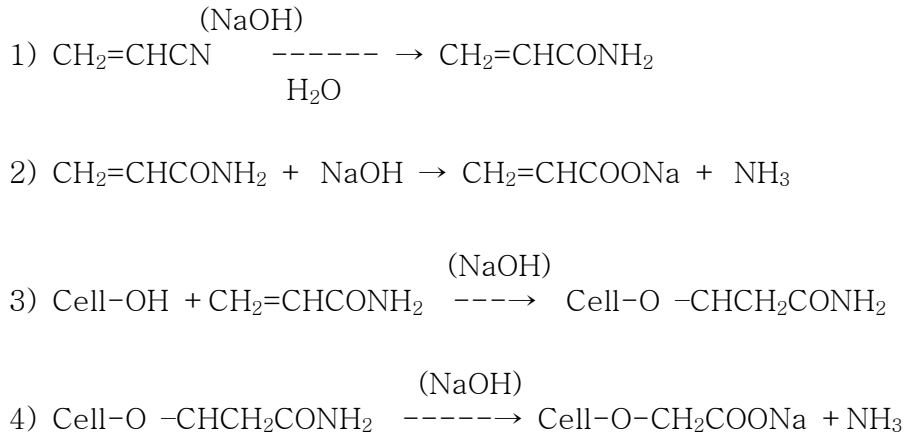


Figure 10. Side reactions in the formation of cyanoethylcellulose¹³⁾.

게 나타났다. 이러한 결과는 시아노에틸화 면직물은 알칼리에 의한 Figure 10의 3)과 같은 아미드화나 Figure 10의 4)의 탈아미드화와 같은 부반응이 없다는 것을 의미하며, Figure 1에서와 같은 주반응으로만 진행된다는 것을 시사해 준다. 한편 무게증가율로부터 구한 치환도 값이 약간 낮은 것은 시아노에틸화에 따른 수분율의 감소와 관련이 있는 것으로 추론된다.

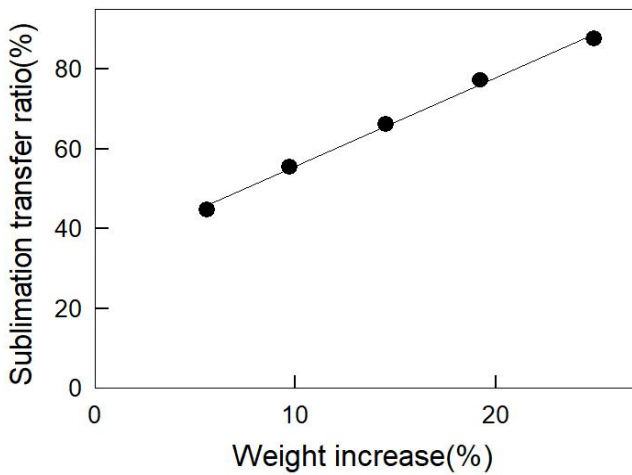


Figure 11. Sublimation transfer ratio of the cyanoethylated cotton fabrics depending on the weight increase.

Figure 11은 시아노에틸화가 승화 전사율에 미치는 영향을 나타낸 그림으로서 시아노에틸화는 승화 전사율을 증가시킬 수 있음을 보여주고 있으며 무게증가율 24.9%에서의 승화 전사율은 87.7%로 나타났다. 이러한 결과는 면직물의 시아노에틸화에 따른 소수성의 증가가 소수성에 대한 친화력이 큰 분산염료의 친화력에 영향을 주었기 때문인 것으로 생각된다.

Table 2의 승화전사한 CEC의 세탁견뢰도를 보면 무게증가율 24.9%에서 변퇴색은 4급으로 양호하였으나, 오염에서는 nylon 2급, acetate 2-3급으로 낮게 나타났으나 나머지 소재에 대해서는 3급 이상으로 나타나 비교적 양호하게 나타났다.

전반적으로 볼 때 면직물의 시아노에틸화는 수분율을 제외한 물리적 성질에는 큰 변화를 수반하지 않으면서 승화전사의 가능성을 열어두고 있어 앞으로 이에 대한 좀 더 깊은 연구가 수행된다면 산업적으로 유용한 결과를 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결 론

승화 전사날염 가능성을 보기 위하여 NaOH 용액으로 패딩한 후 AN 용액에 침지하는 2단법으로 실시하여 시아노에틸화된 면직물을 제조하였다. NaOH 패딩 후 건조시간, AN 처리시간과 처리농도에 따른 무게증가율을 구하고 그에 따른 물리적 특성의 변화와 치환도를 조사하였으며, 승화 전사율을 구하여 전사날염의 가능성을 검토하고, 전사날염 견직물의 염색견뢰도를 측정하여 실용적인 측면을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻

Table 2. The color fastness to washing of CEC by sublimation transferring printing coloration

Fading	Staining					
	Acetate	Cotton	Nylon	Polyester	Acrylic	Wool
4	2-3	3-4	2	3	4	3

었다.

1. 패딩 후 건조시간이 길수록, AN 처리온도가 높을수록, 처리 시간이 길수록 면직물의 무게 증가율은 비례적으로 높게 나타났다.
2. NaOH 처리농도가 클수록 무게증가율도 높게 나타났다.
3. 무게증가율의 증가에 따라 수축율도 증가하는 것으로 나타났다으며, 24.9% 무게 증가율에서의 수축율이 경사방향은 11.8%, 위사방향은 7.2%로 나타났다.
4. 무게증가율에 따른 강력과 신도의 변화에서는 강력은 약간 증가하며 신도는 큰 변화가 없는 것으로 나타났으며, 수분율은 친수성의 감소로 점점 감소하여 무게 증가율이 24.9%에서는 4.3%로 나타났다.
5. 무게증가율로부터 구한 이론적인 치환도 값과 원소분석으로 얻은 값에서는 큰 차이는 아니지만 이론적인 값이 약간 작게 나타났으며, 무게 증가율 24.9%에서의 치환도 값은 각각 0.73과 0.67로 나타났다.
6. 무게증가율에 따라 승화전사율도 상승하여 24.9%에서는 87.7%의 전사율을 보였다.
7. 승화 전사한 CEC의 세탁견뢰도를 보면 무게증가율 24.9%에서 변퇴색은 4급, 오염은 소재에 따라 2-4급으로 나타났다.

본 연구를 통해 물리적 변화를 최소화하면서 CEC를 제조할 수 있었으며, 승화 전사날염에서도 높은 전사율을 얻었으며 세탁견뢰도의 변퇴색도 우수하였지만 오염의 경우 다소 낮은 등급을 나타내었는데 이 부분만 추가 연구를 통해 보완된다면 실용화에 보다 가깝게 다가갈 것으로 기대된다.

References

1. R. Krishnaveni and S. Thambidurai, Effect of Solvent on Cyano-ethylation of Cotton Cellulose and Its Properties, *Journal of Applied Polymer Science*, **122**, 1622(2010).
2. Q. Li, P. Wu, J. Zhou, and L. Zhang, Structure and Solution Properties of Cyanoethylcellulose Synthesized in LiOH/urea Aqueous Solution, *Cellulose*, **19**, 161(2012).
3. J. Compton, W. H. Martin, B. H. Word, and R. P. Barber, The Cyanoethylation of Cotton, *Textile Research Journal*, **26**, 47(1956).
4. A. H. Gruber and N. M. Bikales, One-Step Process for the Cyanoethylation of Cotton, *Textile Research Journal*, **26**, 67(1956).
5. J. Compton, W. H. Martin, B. H. Word, and R. P. Barber, Pilot Plant Production and Properties of Cyanoethylated Cotton, *Textile Research Journal*, **25**, 58(1955).
6. J. Compton and W. H. Martin, New Process for the Cyano-ethylation of Cotton Fabrics, *Textile Research Journal*, **40**, 813(1970).
7. J. N. Grant, L. H. Greathouse, J. D. Reid, and J. W. Weaver, A Progress Report on Cyanoethylated Cotton, *Textile Research Journal*, **25**, 76(1955).
8. F. Fordemwalt and R. E. Kourtz, A Preliminary Study of the Dyeing of Cyanoethylated Cotton, *Textile Research Journal*, **25**, 84(1955).
9. N. M. Bikales, A. H. Gruber, and L. Rapoport, Effect of Salts on Cyanoethylation of Cotton, *Industrial and Engineering Chemistry*, **50**(1), 87(1958).
10. N. M. Bikales and L. Rapoport, Cyanoethylation of Cotton in Aqueous Medium, *Textile Research Journal*, **28**, 737(1958).
11. C. H. Hwang, S. Y. Lee, and H. Cho, Studies on the Trasfer Printing of Cotton Fabrics, *Textile Coloration and Finishing*, **7**(3), 31(1995).
12. H. T. Cho, J. D. Lee, J. J. Cho, and N. S. Kim, Cationization of Cellulose and Its Applications(I), *Journal of Korean Society of Textile Engineers and Chemists*, **25**(6), 51(1988).
13. D. Klemm, B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze, and W. Wagenknecht, "Comprehensive Cellulose Chemistry(Volume 2 Functionalization of Cellulose)", Elsevier Science Ltd, LA, pp.250-255, 2000.
14. A. S. Subha and S. Thambidurai, Solvent-Induced Partial Cyano-ethylation and Hydroxylation of Cyanoethyl Group, *Journal of Applied Polymer Science*, **112**, 183(2006).

Authors

배도규 경북대학교 바이오섬유소재학과 교수