

# 부탄테트라카르복시산에 의한 비스코스 레이온의 방축 가공

이인열, 서연경, 김성동

건국대학교 섬유공학과

## 1. 서론

셀룰로오스계 섬유 중 비스코스 레이온은 특유의 광택과 자연스럽고 풍부한 드레이프성 및 유연성을 가지면서도 가격이 비교적 저렴하여 널리 사용되어 왔으나 습윤 강력이 약하고 주름 회복성이 낮으며 세탁시 수축이 일어나는 등 여러 가지 문제점을 가지고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여, 특히 저밀도 비스코스 레이온의 경우 방추성 및 방축성을 부여하고자 많은 연구가 진행되고 있다.

비스코스 레이온을 비롯한 셀룰로오스계 섬유의 방축가공에 가장 널리 사용되고 있는 가교제는 섬유와 에테르형의 가교를 하는 dimethylol dihydroxy ethyleneurea(DMDHEU)이며, 이는 방축성능이 우수하고 가격이 저렴한 장점을 가지고 있다. 그러나 DMDHEU를 사용할 경우 포름알데히드의 유리로 인한 문제점이 있어 포름알데히드를 발생하지 않는 새로운 형태의 가교제에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이러한 연구 중에서 최근 가장 주목을 받고 있는 것은 폴리카르복시산을 이용한 에스테르형의 가교인데, 그 중 1,2,3,4-butane tetracarboxylic acid(BTCA)가 가장 우수한 성질을 가진 것으로 보고되고 있다<sup>1,2</sup>.

그러나 BTCA에 의한 면의 DP 가공은 많이 보고<sup>3,4,5</sup>되고 있는 반면, 중합도와 결정 영역이 면에 비해 작고 배향성이 낮아 여러 가지 물리적, 화학적 성질이 면과는 다른 비스코스 레이온에 대해서는 연구가 미비한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 BTCA를 이용하여 비스코스 레이온의 방축 가공을 실시하고 그 성능 및 여러 가지 물성을 검토했으며, 현재 공업적으로 사용되고 있는 DMDHEU와 무 포름알데히드 형인 DHDMI (4,5-dihydroxy-1,3-dimethyl-2-imidazolidinone)와의 비교실험을 특정 조건에서 실시하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시료 및 시약

#### 1) 시료

경사 30's, 위사 30's의 100% 비스코스 레이온 staple사로 된 경사 밀도 77올/2.54cm, 위사 밀도 67올/2.54cm인 호발 정련 표백된 저밀도 비스코스 레이온 평직물(중량 120g/m<sup>2</sup>)을 사용하였다.

#### 2) 시약

가교제로서 BTCA(Aldrich Chemical Co., 1급시약), DMDHEU(BASF, low formaldehyde type resin), DHDMI(BASF, nonformaldehyde type resin)를 사용하였고, BTCA 촉매로서 SHP(sodium hypophosphite)(Junsei Chemical Co., 1급시약), DMDHEU와 DHDMI의 촉매로서 magnesium chloride(Shinyo Pure Chemical Co., 1급시약)를 사용하였다.

### 2.2 실험 방법

## 2.2.1 식물 처리

직물은 패딩-건조-열처리 방법에 의해 처리하였다.

### 1) 처리액 준비

일정량의 가교제와 촉매를 넣어 처리액을 준비하였다. 각각의 처리액에 대해서 패딩하기 전에 pH를 측정하였다.

### 2) 패딩

패더(Mathis, Switzerland)를 사용하여 직물을 2 dip-2 nip 방식으로 패딩하였고 wet pick-up이 100~110% 정도 되도록 하였다.

### 3) 건조 및 열처리

100℃에서 2분간 건조하고, 열처리 온도는 150~190℃, 열처리 시간은 1~6분까지 변화시켜 열처리 조건의 영향도 알아보았다. 건조와 열처리는 핀텍터(Labortex Co., Taiwan)를 사용하였다.

### 4) 수세

50℃의 온수에서 30분간 수세한 후 위와 동일 조건으로 건조하였다.

## 2.2.2 측정 및 분석

모든 시료는 표준상태에서 conditioning한 후 측정 및 분석하였다.

### 1) 방추도

KS K 0550에 의해 Monsanto형 wrinkle recovery tester를 사용하여 경사와 위사방향의 측정치를 합하여 나타내었다.

### 2) 수축률

수축률은 KS K 0465를 기준으로 하되 다음과 같이 측정하였다.

세탁기: IR 염색기(Micromat, Mathis)

세탁사이클: 정상 조건

세탁 온도: 60℃

세탁 시간: 20 min

건조 방법: 비탈수 건조

이상과 같은 조건으로 시험 후 수축률(%)은 경사 방향의 수축률과 위사 방향의 수축률을 합하여 나타내었다.

### 3) 절단강도

절단강도는 KS K 0520(래블 스트립법)에 의해 측정하였다.

### 4) 인열강도

인열강도는 KS K 0535(Elmendorf)에 의해 측정하였다.

### 5) 내마모성

내마모성은 KS K 0540(팽창막법)에 의해 측정하였다.

### 6) 태

태는 KES-FB System을 사용하여 인장특성, 굽힘특성, 전단특성, 압축특성, 표면특성 및 두께와 중량의 6특성 16항목 특성치를 측정하였으며, 이방성이 있는 인장특성, 굽힘특성, 전단특성, 표면특성은 경·위사 방향별로 측정하여 평균치를 얻었다.

### 7) 백도(Whiteness Index)

백도는 Color Eye(Macbeth)를 이용하여 CIE Whiteness Index로 나타내었다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 가교처리조건에 따른 영향

##### 1) 열처리 온도에 따른 영향

직물을 패딩하여 건조시킨 후 열처리 시간을 3분으로 고정하고 온도를 변화시키면서 열처리한 후의 WRA와 백도의 변화를 살펴보았다(Fig. 1). 열처리 온도가 증가함에 따라 가교반응이 촉진되어 WRA는 증가하나 백도는 감소됨을 알 수 있다. 그러나 170℃ 이상의 온도에서는 WRA의 증가 정도가 둔화되고 백도가 급격히 감소하므로 적정 열처리 온도를 170℃로 설정하였다.

##### 2) 열처리 시간에 따른 영향

직물을 패딩하여 건조시킨 후 열처리 온도를 170℃로 고정하고 시간을 변화시키면서 열처리한 후의 WRA와 백도의 변화를 살펴보았다(Fig. 2). 열처리 시간이 증가함에 따라 WRA는 증가하나 백도는 감소됨을 알 수 있다. 그러나 3분 이후의 시간에서는 WRA의 증가 정도가 둔화되고 백도가 계속해서 감소하므로 적정 열처리 시간을 3분으로 설정하였다.

##### 3) BTCA에 대한 촉매의 몰비에 따른 영향

Fig. 3과 Fig. 4는 열처리 온도와 열처리 시간을 170℃, 3분으로 고정하고 BTCA에 대한 촉매의 몰비에 따른 WRA와 백도의 변화를 pH의 변화와 함께 나타내고 있다. 촉매의 몰비가 증가함에 따라 pH는 거의 직선적으로 증가하는 반면 WRA는 0.5몰비까지는 증가하나 그 이상에서는 오히려 감소하는 경향을 볼 수 있다. 따라서 BTCA에 대한 적정 촉매의 몰비를 0.5로 설정하였다. 한편, 백도는 pH의 증가와 함께 증가하는 경향을 보였다. 직물의 백도는 열처리 조건과 처리액의 pH에 영향을 받는다는 것을 알 수 있다.

#### 3.2 BTCA 농도에 따른 영향

##### 1) 방추도

Fig. 5는 BTCA 농도변화에 따른 WRA의 변화를 나타낸 것으로 농도가 증가할수록 WRA도 증가하는 경향을 보이고 있다.

##### 2) 수축률

Fig. 6은 BTCA 농도변화에 따른 수축률의 변화를 나타낸 것으로 농도가 증가할수록 수축률은 감소하는 경향을 보이고 있다. 6% 이상에서는 수축이 거의 일어나지 않고 있다.

##### 3) 절단강도

Fig. 7은 BTCA 농도변화에 따른 절단강도의 유지율을 나타낸 것으로 농도가 증가할수록 절단강도는 감소하는 경향을 보이고 있다. 일반적으로 수지가공을 하게 되면 고온에서의 열처리, 불균일한 가교결합으로 인하여 강도가 감소하게 되는데 본 실험에서는 BTCA 처리액의 상대적으로 낮은 pH도 원인으로 작용했으리라 생각된다. 그러나 전체적으로 80% 이상의 유지율을 보이고 있어 면의 경우에서처럼 강도의 심각한 손실을 가져오지 않는다는 것을 알 수 있다.

##### 4) 인열강도

Fig. 8은 BTCA 농도변화에 따른 인열강도의 유지율을 나타낸 것으로 농도가 증가할수록 인열강도는 감소하는 경향을 보이고 있다. 그러나 전체적으로 75% 이상의 유지율을 보이고 있어 절단강도와 마찬가지로 면의 경우에서처럼 강도의 심각한 손실을 가져오지 않는다는 것을 알 수 있다.

##### 5) 내마모성

Fig. 9는 BTCA 농도변화에 따른 내마모성의 유지율을 나타낸 것으로 농도가 증가할수록 내마모성은 감소하는 경향을 보이고 있다. 절단강도와 인열강도에 비해 그 감소 정도가 커서 8% 이상의 농도에서

는 50%정도의 내마모성을 유지하고 있다. 이로써 비스코스 레이온의 경우 내마모성이 중요한 품질기준임을 알 수 있다.

#### 6) 태

각각평가치(HV)는 촉감의 강도에 따라 XII(아주 강함, 10), A(강함, 9~7), B(중간, 6~4), C(약함, 3~1), XL(아주 약함, 0)로 분류된다.

Fig. 10은 BTCA 농도변화에 따른 각각평가치(HV)의 변화를 나타낸 것으로 농도가 증가해도 촉감의 강도가 뚜렷한 증가현상이나 감소현상이 보이지 않고 있다. 또한 미처리 직물과 비교하여 HV값의 큰 변화를 보이지 않고 있다. 따라서 BTCA를 이용한 비스코스 레이온의 DP가공의 경우 직물의 촉감에 큰 변화없이 가공시킬 수 있음을 알 수 있다. 16개의 역학적 특성치는 Table 1에 나타내었다.

#### 7) 백도

Fig. 11은 BTCA 농도변화에 따른 백도의 변화를 나타낸 것으로 전체적으로 미처리 직물보다는 백도가 떨어지나 농도가 증가해도 백도는 거의 일정하게 유지됨을 알 수 있다.

### 3.3 DMDHEU, DHDMI와의 가공성능 비교

DMDHEU, DHDMI 가교제로 BASF사에서 제시한 recipe에 따라 각각 가교제 농도는 110g/L, 180g/L, 촉매의 농도는 가교제 양의 30%, 10%, 열처리 조건은 150℃×4min, 170℃×30sec로 처리한 후 WRA를 측정하여 이와 비슷한 WRA값을 보이는 BTCA 농도를 선정하여 여러 가지 가공 성능을 비교하였다(Table 2).

#### 1) WRA

세종류의 가교제로 처리했을 때의 WRA를 비교한 결과 DMDHEU, DHDMI는 각각 WRA가 268° , 264° 였다. 이와 가장 비슷한 267° 의 WRA를 보이는 BTCA 농도는 8%였다.

#### 2) 수축률

세종류의 가교제로 처리했을 때의 수축률을 비교한 결과 세가지 가교제 모두 수축률이 상당히 감소하였다. 그러나 다른 두가지 가교제에 비해 DHDMI가 수축률의 감소 정도가 가장 낮았다. DMDHEU는 오히려 경사방향에서 늘어나는 경향을 보였다.

#### 3) 절단강도

세종류의 가교제로 처리했을 때의 절단강도 유지율을 비교한 결과 세가지 가교제 모두 절단강도가 감소하였지만 DHDMI의 강도 유지율은 99.9%로 강도 손실이 거의 없었다. BTCA는 DMDHEU보다 더 높은 강도 유지율을 보이고 있다.

#### 4) 인열강도

세종류의 가교제로 처리했을 때의 인열강도 유지율을 비교한 결과 세가지 가교제 모두 인열강도가 감소하였다. 인열강도 유지율은 DMDHEU, BTCA, DHDMI 순으로 낮았다.

#### 5) 내마모성

세종류의 가교제로 처리했을 때의 내마모성 유지율을 비교한 결과 세가지 가교제 모두 내마모성이 감소하였다. 내마모성 유지율은 BTCA, DMDHEU가 비슷했으며 DHDMI가 가장 높았다.

#### 6) 태

Fig. 12는 세종류의 가교제로 처리했을 때의 HV를 비교한 것으로 세가지 가교제 모두 미처리 직물과 비교하여 미소한 차이가 있지만 촉감의 강도의 큰 변화가 없음을 알 수 있다. 따라서 세 가교제 모두 직물의 촉감에 큰 변화없이 가공시킬 수 있음을 알 수 있다.

#### 7) 백도

세종류의 가교제로 처리했을 때의 백도를 비교한 결과 세가지 가교제 모두 백도가 감소하였다. 백도

는 DMDHEU, DHDMI가 비슷했으며 BTCA가 가장 낮았다.

#### 4. 결론

1) 비스코스 레이온에 방추성을 부여하기 위해 BTCA를 가교제로 사용한 경우 적정 처리 조건은 열처리 온도 170℃, 열처리 시간 3분, BTCA에 대한 촉매의 몰비는 0.5였다.

2) BTCA 농도가 증가함에 따라 비스코스 레이온의 방추도와 수축률은 향상되는 반면 절단강도, 인열강도, 내마모성은 감소하였고, 특히 내마모성이 그 감소 정도가 가장 컸다. 그리고 직물의 태는 큰 변화없이 유지되었고 백도는 미처리 직물보다는 떨어지나 농도가 증가해도 백도는 거의 일정하게 유지되었다.

3) BTCA의 가공성능을 DMDHEU, DHDMI와 비교한 결과, 비슷한 방추성을 갖는 조건하에서 수축률은 DHDMI가 가장 높았고, 절단강도, 인열강도, 내마모성은 DHDMI가 가장 좋았다. 직물의 백도는 BTCA가 가장 낮았고 태에 있어서는 세 가교제 모두 큰 변화가 없었다.

4) 비스코스 레이온의 방추가공에 있어서 BTCA는 백도를 제외한 모든 가공성능에서 현재 사용되고 있는 가교제와 동등 또는 그 이상의 효과를 가져 올 수 있다.

#### 5. 참고 문헌

1. C. M. Welch, *Rev. Prog. Coloration*, **22**, 32(1992)
2. D. D. Gagliardi & F. B. Shippee, *Am Dyest. Rep.*, April, 74(1963)
3. B. A. Kottes Andrews, C. M. Welch & B. J. Trask-Morrell, *Am Dyest. Rep.*, June, 15(1989)
4. B. A. Kottes Andrews & C. M. Welch, *Text. Chem. Color.*, **21**, 13(1989)
5. George L. Brodmann, *Text. Chem. Color.*, **22**, 13(1990)

Table. 1. Mechanical properties of viscose rayon fabrics treated with BTCA

	Tensile			Bending		Shearing			Compression			Surface			T	W
	LT	WT	RT	B	2HB	G	2HG	2HG5	LC	WC	RC	MIU	MMD	SMD		
0%	0.582	15.24	41.3	0.0586	0.0371	0.25	0.07	0.54	0.363	0.168	52.7	0.210	0.0198	5.953	0.629	11.8
2%	0.581	14.58	45.0	0.0470	0.0257	0.21	0.01	0.42	0.324	0.156	54.0	0.209	0.0167	7.208	0.616	13.5
4%	0.585	14.63	44.6	0.0498	0.0243	0.22	0.03	0.44	0.311	0.164	55.6	0.203	0.0188	6.088	0.643	13.5
6%	0.625	15.36	43.2	0.0483	0.0229	0.22	0.02	0.50	0.308	0.176	55.5	0.205	0.0165	5.983	0.656	13.0
8%	0.607	14.97	46.0	0.0519	0.0221	0.23	0.03	0.51	0.321	0.171	55.8	0.203	0.0211	6.568	0.651	12.7
10%	0.621	15.51	46.8	0.0538	0.0203	0.23	0.01	0.54	0.335	0.177	56.3	0.208	0.0146	6.319	0.646	13.7
12%	0.645	14.23	47.3	0.0576	0.0244	0.24	0.06	0.55	0.332	0.177	56.0	0.235	0.0185	6.120	0.652	13.6

Table. 2. Textile properties of viscose rayon finished with various crosslinking agents

crosslinking agents	WRA	Shrinkage (%)	Retention of breaking strength(%)	Retention of tearing strength(%)	Retention of abrasion of resistance(%)	Whiteness Index
untreated	221	8.5	100	100	100	112.198
BTCA	267	0.6	86.9	86.6	52.7	73.983
DMDHEU	268	-1.2	77.3	80.4	56.3	97.123
DHDMI	264	1.8	99.9	88.2	86.2	98.33

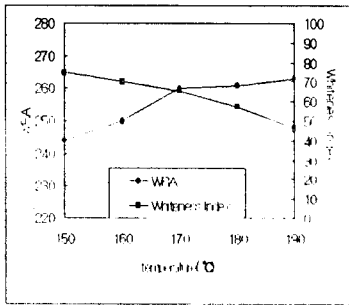


Fig. 1. Effect of curing temperature on WRA and Whiteness.

BTCA(8% owb), SHP/BTCA(0.3mole ratio), 3min

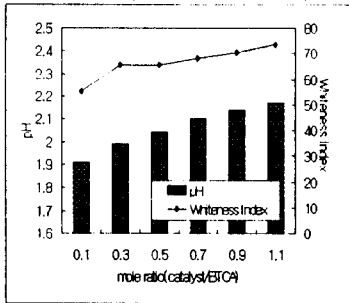


Fig. 4. Effect of catalyst concentration on Whiteness and pH  
BTCA(8% owb), 170°C, 3min

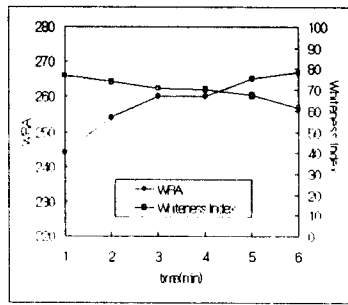


Fig. 2. Effect of curing time on WRA and Whiteness

BTCA(8% owb), SHP/BTCA(0.3mole ratio), 170°C

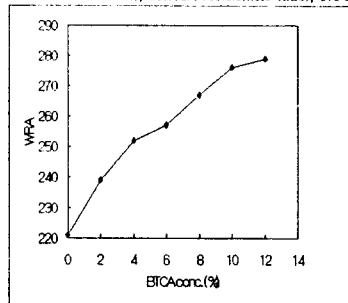


Fig. 5. Effect of BTCA concentration on WRA  
SHP/BTCA(0.5mole ratio), 170°C, 3min

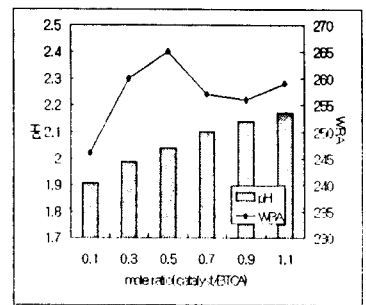


Fig. 3. Effect of catalyst concentration on WRA and pH

BTCA(8% owb), 170°C, 3min

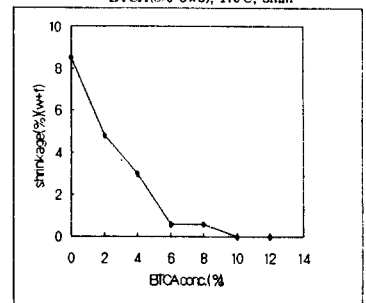


Fig. 6. Effect of BTCA concentration on shrinkage  
SHP/BTCA(0.5mole ratio), 170°C, 3min

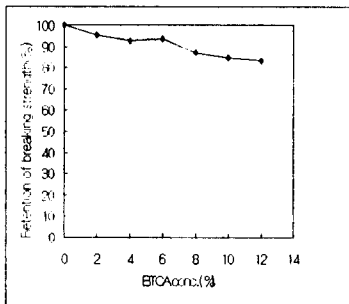


Fig. 7. Effect of BTCA concentration on breaking strength

SHP/BTCA(0.5mole ratio), 170°C, 3min

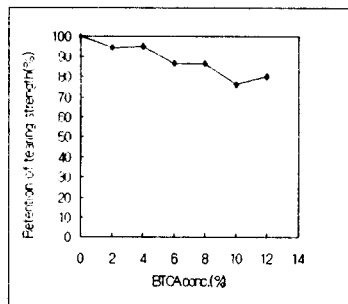


Fig. 8. Effect of BTCA concentration on tearing strength

SHP/BTCA(0.5mole ratio), 170°C, 3min

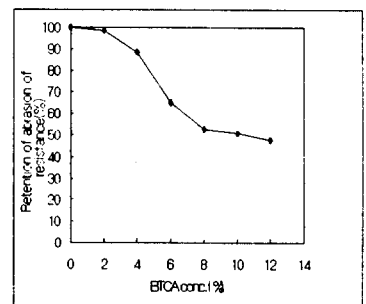


Fig. 9. Effect of BTCA concentration on abrasion of resistance

SHP/BTCA(0.5mole ratio), 170°C, 3min

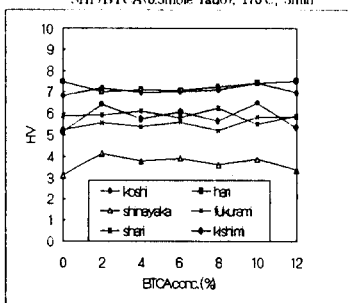


Fig. 10. Effect of BTCA concentration on Hand Value

SHP/BTCA(0.5mole ratio), 170°C, 3min

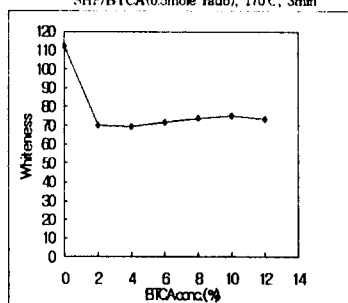


Fig. 11. Effect of BTCA concentration on Whiteness

SHP/BTCA(0.5mole ratio), 170°C, 3min

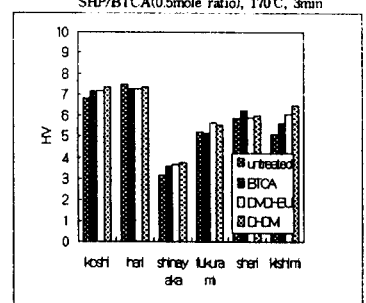


Fig. 12. Effect of various crosslinking agents on Hand Value