

## Citric Acid 처리가 마직물의 주름 회복성과 물성에 미치는 영향

정 유 진\*, 박 종 신  
서울대학교 천연섬유학과

### 1. 서론

천연섬유 중에서도 수분 흡습율, 수분 증발력, 열전도성 등이 특히 뛰어난 마섬유는 그것이 갖는 여러 가지 장점에도 불구하고 탄성이 좋지 못하여 주름이 잘가는 외관상의 문제점 때문에 의류분야에서의 이용이 극히 한정되어 왔다.

셀룰로오스계 섬유제품의 방추성을 향상시키기 위해, 1900년대 초부터 많은 연구가 이루어져 왔으며, 현재 DMDHEU(Dimethyldihydroxyethyleneurea)가 상업적으로 많이 이용되고 있으나 DMDHEU 처리시 직물의 강도·신도 저하와 수분 흡습율 저하 등 물리적 성질의 손실과 발암 물질로 알려진 formaldehyde가 공정·저장·사용 기간중에 방출되는 문제점들로 인하여 새로운 non-formaldehyde 가교제의 발견이 시급한 실정이다.

최근 들어, non-formaldehyde 가교제들 중 polycarboxylic acid를 cotton cellulose와 가교결합시켜 방추성을 향상시킨 연구 결과들이 많이 보고되고 있다. 그 보고에 따르면 polycarboxylic acid로 방추 처리할 경우 DMDHEU로 처리한 경우와 비슷한 정도의 방추 효과를 얻을 수 있으며, 여러 물리적 성질들에 있어서는 DMDHEU보다 우수한 결과를 나타낸다.

그러나 대부분의 연구들이 cotton cellulose를 다룬 것들이고 마직물의 주름 방지에 관한 논문은 1996년 K.P.S.Cheung와 Y.L.How가 ramie의 거친 촉감과 주름 회복성을 증진시키기 위해 silicone을 처리하여 탄성과 표면 성질의 변화를 살펴 본 것이외에 jute에 melamine/formaldehyde 수지를 처리하여 dry, wet crease-resistance 증가와 moisture regain 감소 및 그밖의 mechanical properties의 변화 경향을 살펴 본 논문 등 몇 건정도가 있을 뿐이다.

따라서 본 연구에서는 마직물의 주름회복성 향상을 위해, 다양한 non-formaldehyde 가교제들 중 최근 주목받고 있는 polycarboxylic acid중의 하나인 citric acid를 선택하여 열처리 온도 및 시간, 가교제 농도 등을 변화시켜가며 마직물에 처리하고 방추성과 물성에 미치는 영향을 살펴보고자 한다. 또한 물성 저하 방지를 위해 첨가시킨 triethanolamine(TEA)의 첨가량 변화에 따른 방추성과 물성의 변화도 살펴 보고자 한다.

### 2. 실험

#### 2.1 시료 및 시약

시료는 정련·표백된 100% 모시 직물을 사용하였고, 가교제로서 citric acid anhydrous ( $C_6H_8O_7$ ), 촉매로서 sodium hypophosphite monohydrate( $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ )를 사용하였다. 침투제로서 Triton X-100, 유연제로서 soft silicone 150A (대영화학)를 사용하였으며 첨가제로는 triethanolamine(TEA)를 사용하였다.

#### 2.2 실험방법

citric acid 농도와 첨가제인 TEA 첨가량 변화에 따른 효과를 살펴보기 위해 표 1과 같이 처리액을 제조하였고, 0.1% 침투제와 3% 유연제를 첨가하였다.

Pad-dry-cure 공정에 의해 처리하는데, curing 공정은 가교제와 cellulose와의 가교반응이 일어나는 단계로서, 온도와 시간에 따라 방추 효과가 변화하므로 온도와 시간을 표 2와 같이 변화시켰고 그에 따른 효과를 살펴보았다. 공정을 마친 직물은 흐르는 물에 수세하고 건조시켰다.

Table 1. solution coccentration

citric acid 농도 (%)	4, 8, 12, 16
TEA 농도 (%)	0, 2.5, 5, 7.5

Table 2. curing condition

curing 온도 (°C)	150, 160, 170, 180
curing 시간 (min)	0.5, 1, 3, 5

## 2.3 측정 및 분석

### 2.3.1 방추도

Monsanto wrinkle recovery tester를 사용하여 경사와 위사 방향의 측정치를 합하여 나타내었다.

### 2.3.2 적외선 분광 스펙트럼

0.1M NaOH solution에 처리 직물을 일정시간 침지시킨 후, 수세·건조하여 KBr법으로 측정하였다.

### 2.3.3 열중량 분석

승온속도는 15°C/min, N<sub>2</sub>하에서 35°C~600°C범위에서 분석을 행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 가교처리 조건이 방추도에 미치는 영향

#### 3.1.1 열처리 시간에 따른 영향

180°C에서 처리시간을 30초, 1분, 3분, 5분으로 변화시켜가며 열처리한 직물의 개각도를 측정하였다. 열처리 시간이 증가함에 따라 가교반응이 많이 일어나 방추도가 증가하는 것을 볼 수 있다. (Fig.1) 3분 이상의 시간에서는 개각도의 큰 증가가 없으므로 열처리 시간을 3분으로 정하였다.

#### 3.1.2 열처리 온도에 따른 영향

각각 8, 12, 16% citric acid 수용액에 처리한 직물을 150, 160, 170, 180°C로 처리온도를 변화시켜가며 3분동안 열처리하였다. 온도가 증가함에 따라 가교반응이 촉진되어 방추도가 증가하며 170°C이상의 온도에서는 크게 증가하지 않고 일정한 수준의 방추도를 보이고 있다. (Fig.2)

#### 3.1.3 TEA 첨가량에 따른 영향

0, 2.5, 5, 7.5%로 첨가량을 변화시켜가며 170°C, 3분동안 열처리한 직물의 개각도 변화를 살펴보았다. TEA 첨가량이 증가할수록 개각도는 대체로 감소하고 있으나 그 정도가 크지 않은 것으로 나타났다. (Fig.3) TEA 첨가량은 개각도를 거의 일정하게 유지하면서 황변현상을 개선시킬 수 있는 농도인 2.5%로 하였다.

#### 3.1.4 가교제 농도에 따른 영향

가교제 농도를 4, 8, 12, 16%로 변화시켜가며 개각도의 변화를 측정하였다. 농도가 증가함에 따라 cellulose와의 가교가 많이 형성되어 개각도가 증가하였다. (Fig.4)

### 3.2 가교처리 조건 변화에 따른 적외선 분광 스펙트럼

열처리 시간과 온도가 증가함에 따라 ester carbonyl peak intensity (at 1725cm<sup>-1</sup>)가 증가하는 것을 알 수 있다.(Fig.5, 6) 이는 가교제와 cellulose 사이의 ester가교 형성이 증가하기 때문이다.

TEA 첨가량의 변화에 따라 intensity는 약간 감소하나 그 정도가 크지 않다. (Fig.7)

또한 가교제 농도가 증가할수록 ester carbonyl peak intensity가 뚜렷하게 증가하는 것을 볼 수 있다. (Fig.8)

### 3.3 가교처리 조건이 열안정성에 미치는 영향

열처리 시간이 증가할수록 residue 함량이 증가하고, 분해속도는 느려지는 것으로 나타났다. 미처리 직물

과 비교했을 경우, 열안정성이 크게 증가하였으며 이는 가교 형성에 기인한 것이라고 볼 수 있다. (Fig.9) TEA 첨가량 변화에 따라 열안정성의 차이는 거의 없는 것으로 나타났으며, 이는 다른 측정 결과와도 일치하는 것이다. (Fig.10)

가교제 농도가 증가할수록 residue 함량이 뚜렷하게 증가하고 있고 분해속도는 감소하고 있어 열안정성이 크게 증가하고 있는 것으로 나타났다. (Fig.11)

#### 4. 결론

열처리 시간과 온도가 증가할수록 마직물의 방추도는 증가하며, TEA 첨가량이 증가할수록 약간 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 가교제 농도가 증가할수록 방추도는 뚜렷하게 증가하고 있다. 이는 citric acid와 cellulose 사이에 ester 가교가 형성되기 때문이며, 적외선 분광 스펙트럼 결과를 통해서 확인할 수 있다. 가교처리 조건 변화에 따라 열중량 분석을 행한 결과, 가교가 많이 형성될수록 residue 함량이 증가하고 분해속도가 감소하는 등 열안정성이 증가하는 것으로 나타났다.

8% citric acid 농도에서 170°C, 3분동안 열처리한 경우 260° 정도의 개각도를 얻을 수 있었다.

#### 5. 참고 문헌

1. Clark M. Welch, Textile Res. J. 58(8), 480-486 (1988)
2. Clark M. Welch, Textile Chemist and Colorist 23(3), 29-33 (1991)
3. Lenore Cheek and Laura Roussel, Textile Res. J. 59(8), 478-483 (1989)
4. Charles Q. Yang, Textile Res. J. , 298-305 (1991)
5. Brenda J. Trask-Morrell, B.A. Kottes Andrews and E.A. Catalano, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 48, 1475-1484 (1993)

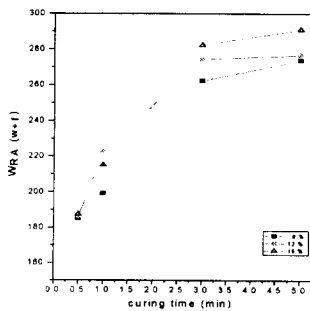


Fig.1 Effect of curing time on WRA  
curing temp. : 180°C

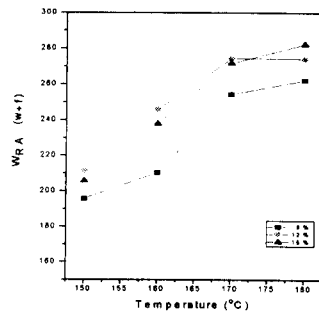


Fig.2 Effect of curing temperature on WRA  
curing time : 3min

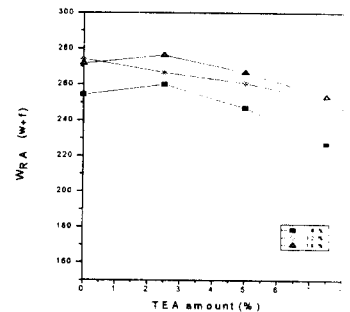


Fig.3 Effect of TEA amount on WRA  
curing temp. : 170°C  
curing time : 3min

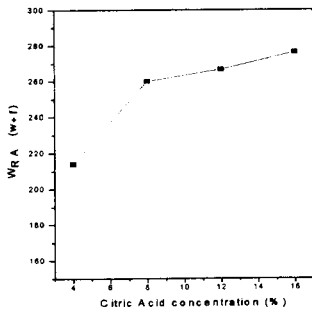


Fig.4 Effect of CA conc. on WRA  
curing temp. : 170°C  
curing time : 3min

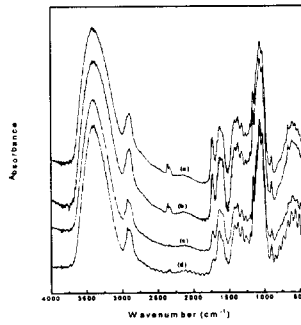


Fig.5 Effect of curing time on IR spectra (a)5min, (b)3min, (c)1min (d)30sec

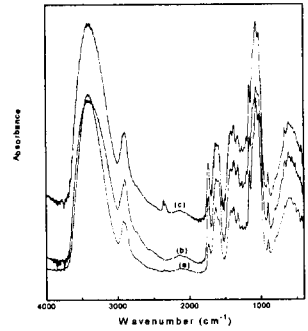


Fig.6 Effect of curing temperature on WRA  
(a)150°C, (b)170°C, (c)180°C

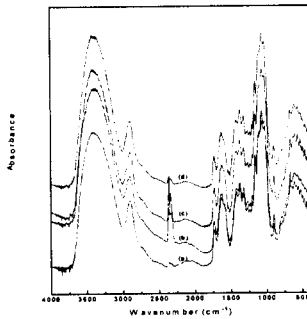


Fig.7 Effect of TEA amount on IR spectra (a)0%, (b)2.5%, (c)5%, (d)7.5%

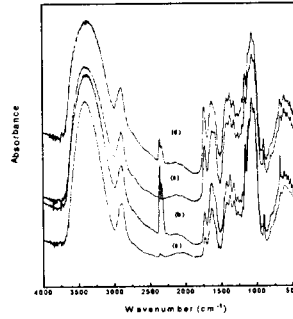


Fig.8 Effect of CA conc. on IR spectra (a)4%, (b)8%, (c)12%, (d)16%

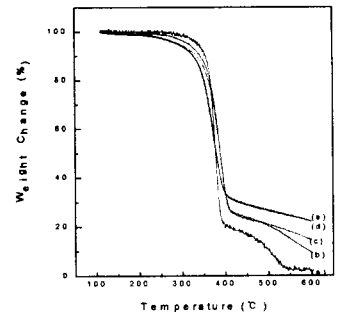


Fig.9 Effect of curing time on thermal stability (a)untreated, (b)30sec, (c)1min, (d)3min, (e)5min

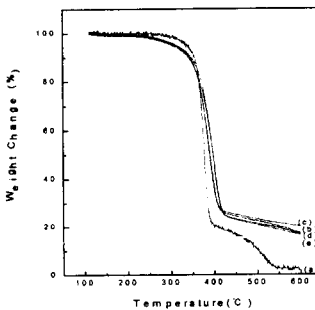


Fig.10 Effect of TEA amount on thermal stability (a)untreated, (b)0%, (c)2.5%, (d)5%, (e)7.5%

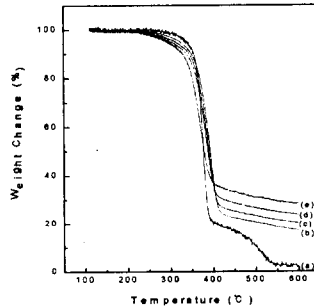


Fig.11 Effect of CA conc. on thermal stability (a)untreated, (b)4%, (c)8%, (d)12%, (e)16%