

〈染色加工技術〉

最近 Cellulose系 纖維의 形態安定 加工技術(II)

盧 德 吉

忠南紡績株式會社, 理事

2. S.S.P.(Super soft peachphase) 가공

(1) 개요

1) 일본의 Nishinbo가 개발한 iron이 불필요한 high tech 가공법으로 Super soft(Liquid ammonia 처리)된 직물에 독자적으로 개발한 low formalin 수지를 pad-dry한 후 garment를 만들어 SSP 열처리 장치에서 post-curing 하여 DP grade를 현저히 향상시킨 형상기억 가공제품이다.

2) 특징으로는 Toyobo의 VP 가공과 내용이 비슷한 내구적인 방추, 방축성으로 형태가 안정되고 속건성이 높고, super soft한 handle을 특징으로 하고 있다.

3) VP 가공과의 가장 큰 차이점은 타사에서 흉내낼 수 없는 Liquid ammonia 처리가 가장 큰 장점으로 말할 수 있다. 즉, 액체 암모니아 padding(팽윤화) - 급속제거(팽윤상태의 고정화)

4) 처리대상직물 : P/C 혼방직물, 100% 면직물 등.

(2) 주요내용

1) 액체 암모니아처리는 처리 후에 모든 회수가 가능하여 공해문제가 없다.

2) 액체 암모니아처리의 효과는 반영구적이고 수지처리 후 세탁 100회에도 내구성이 있다.

3) 사용수지는 저 formalin이기 때문에 잔류 formalin은 50ppm 전후이고 세탁후에는 0ppm으로 된다.

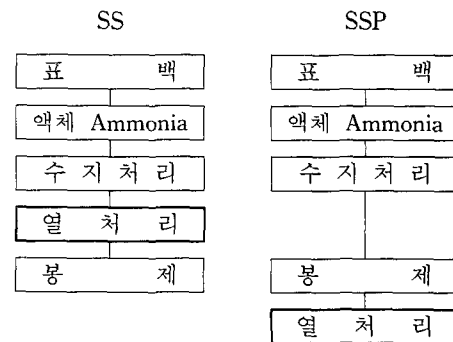
4) 봉제 후 post curing은 연속적이고, 조작이 간단하다.

5) 열처리기는 약 3,000만 ¥ 정도이다.

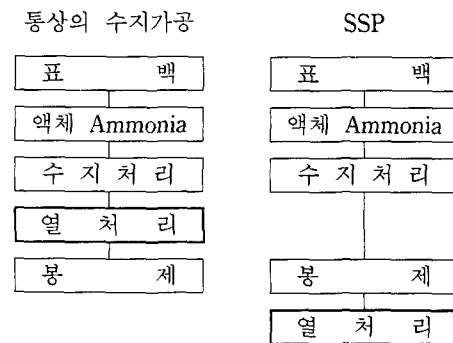
6) 처리능력은 표준형으로 3,000매/day이다.

(3) 공 정

1) SS와 SSP 공정의 차이점 : 그림 13.



2) 통상의 수지가공과 SSP 공정과의 차이점 : 그림 14.



Pre-cure 특수처방 Post-cure

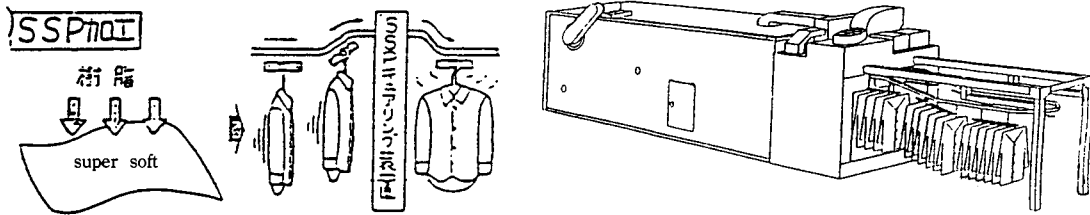
* 통상의 수지가공과 비교한 경우의 Post cure 효과

- 1. 장력 없이 열처리에 의한 현저한 방축효과
- 2. Puckering 방지

- 3. Pleats성 부여
- 4. 성능, 강도 balance 향상

3) 공정도면 : 그림 15.

Post-cure 도면 : 그림 16.



(4) Cotton의 신시대를 연 Liquid ammonia 가공

1) Liquid ammonia 처리 장치의 개요

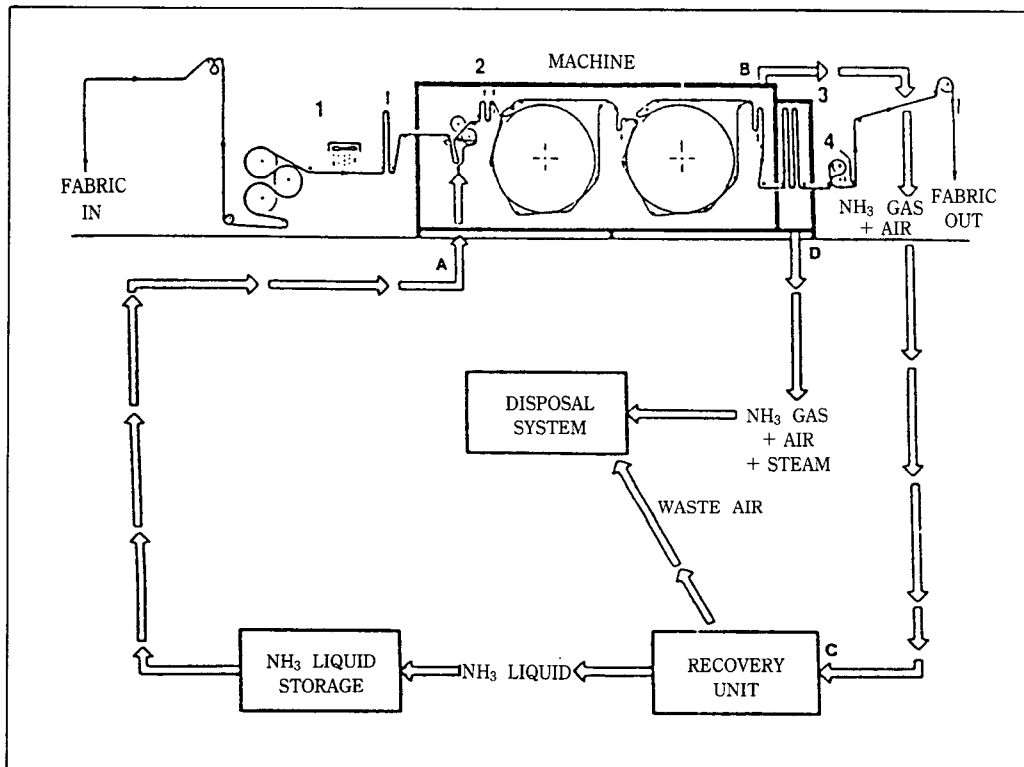


그림 17. Liquid Ammonia 처리 장치.

2) Liquid ammonia를 이용한 Mercer화

NaOH를 이용한 mercerization 가공은 alkali의 회수문제와 폐액으로 인한 폐수처리 문제 등 어려운 문제들을 제기하고 있다. 그러나 문제들이 거의 없고 회수율이 높으며 생산성을 개선할 수 있는 액체 ammonia를 이용한 mercerization 가공이 크게 주목받고 있다.

3) NaOH와 액체 암모니아에 의한 mercerization 기구의 차이

휘발성이 높은 액체 암모니아 비점은 -33.4°C 이고(ethylamine의 비점은 -16.6°C) 이들의 제1급 amine이 cellulose를 팽윤(swelling)시키고 mercerization 가공제로서 이용, 가공할 뿐만 아니라 완전히 회수하여 재사용이 가능하다.

Mr. Calamari와 Jang 등은 NaOH와 액체 암모니아 처리에 의한 mercerized cotton의 X선 회절, 적외선 흡수 spectrum, 굴절을 및 단면 현미경 관찰 등의 방법으로 그 구조 변화를 상세히 연구한 결과에 의하면 NaOH 처리면 보다 균일한 염색과 handle이 유연하다는 사실을 확인하였다.

4) 액체 암모니아와 P.P. 가공

Mr. Barkitt은 내구성이 있고 강력의 저하가 적은 가공을 하려면 면섬유의 구조를 균일화하고, 섬유 내부에 있는 응력을 제거하고, 방적, 제적공정 중에 가해진 잠재응력을 제거할 필요가 있고, 이 목적에 액체 암모니아 mercerization이 대단히 유효함을 지적하고 있다.

Mr. Goger은 액체 암모니아 처리 후 수세, 건조하면 유연해지고, P.P. 가공하면 wash & wear (W/W)성, 방추성, 강력 및 마모 강력이 향상됨을 보고하였다.

5) 액체 암모니아에 의한 가공응용의 예

- 장점 : ① 침투가 쉽게 일어나서 반응성이 크고, 균일한 반응물이 얻어지기 때문에 생산성이 향상된다.
 ② 후처리가 용이함으로 기계적으로 compact한 설계가 가능하다.
 ③ 회수율이 높고(90-95%) 재사용이 가능하므로 폐수처리 문제가 필요없는 등의 이점이 있다.

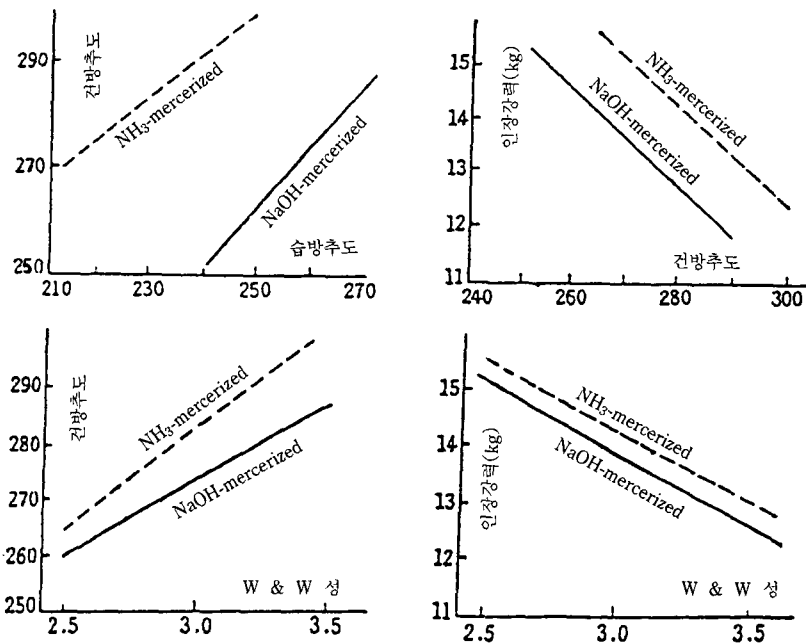


그림 18. 액체 암모니아 가공특성.

- 단점 : ①저온처리 (-33/4℃) 때문에 냉각장치 (고압의 compressor)가 필요하다.
 ②액체 암모니아의 취급이 어려운 문제 점이 있다.

6) 액체 암모니아의 不可思議

액체 암모니아 가공제품과 mercerization 가공 제품을 수지가공 및 sanforize 후에 유연도, 방추도, W/W성, 위방향 인장강력 및 1회, 10회 세탁 후의 수축율 등을 3가지 면직물에 시험 후 각 물성을 비교한 결과를 표 3에서 비교해 보면 모든 면에서 우수한 결과를 나타내고 있다.

변형이 없고 그 때문에 세탁 후 수축율이 적게되는 것이다.

③ 또 섬유 한가닥 한가닥이 응글고 비틀림이 없는 상태이기 때문에 세탁을 반복해도 hard되지 않고 마찰에도 강하다.

④ NaOH에 의한 mercerize 처리와의 다른점은 결정구조의 변화이다.

즉, 처리 전의 cellulose I의 상태가 mercerize 처리 후에는 cellulose II로 변하고, 액체암모니아 처리의 경우는 cellulose III로 변한다.

Cellulose의 구조는 면 간격이 cellulose I이나 cellulose II보다는 넓다.

표 3. 물성 비교표(수지가공, Sanforize 후)

생 지	항 목	유연도(mg)		방추도(건/습)		W&W성 (급)	인장강력 (위방향) (kg)	세탁수축율(%)	
		세탁전	세탁후	세탁전	세탁후			1회후	10회후
면100% 포A 30 × 30 82 × 76	표 백 후	4.1	4.5	233/217	216/219	2.2	29.5	2.0	2.7
	Silket 후	4.5	4.6	262/242	232/225	2.3	31.7	0.3	1.0
	액체암모니아 처 리 후	3.6	4.3	259/232	251/229	2.7	32.0	0.1	0.7
면100% 포A 50 × 50 148 × 50	표 백 후	3.2	3.2	245/234	218/232	2.1	26.7	2.3	3.2
	Silket 후	3.4	3.4	257/230	234/234	2/3	27.5	1.4	2.3
	액체암모니아 처 리 후	3.0	3.1	249/238	240/244	2.5	29.2	0.7	0.9
면100% 포A 40 × 40 131 × 71	표 백 후	3.8	3.9	246/224	219/221	2.2	22.0	2.1	3.0
	Silket 후	4.0	4.2	248/237	225/235	2.3	23.5	1.4	3.0
	액체암모니아 처 리 후	3.6	3.6	260/246	240/240	2.6	27.5	0.9	1.0

7) 액체 암모니아에 의한 cotton의 변화

① 이 결과 사진 1-3과 같이 표백상태 보다는 mercerized 후가 이것보다는 액체 암모니아 처리 후가 중심부의 lumen의 크기가 점점 작게 된다. 이렇게 충분한 팽윤으로 섬유의 비틀림은 거의 해소되므로 섬유간의 매끄러움이 좋고, 방추성 및 강도가 향상된다고 생각된다.

② 세탁 후의 수축율이 안정되는 것은 액체 암모니아로 팽윤된 상태가 액체 암모니아 제거 후에도 그대로 보존되기 때문이며 후에 물을 흡수해도

* 참조

- (I) Naturally formed cellulose
- (II) Rearrangement cellulose from solution
- (III) Cellulose + Ammonia treatment
- (IV) Celulose(II) + Thermal treatment

8) Rayon의 방축가공

지금까지 상업적으로 rayon의 액체 암모니아 처리가공을 한 예는 없다. 그러나 Nishinbo에서 처리한 결과는 방축효과가 현저히 좋았다.

9) 액체 암모니아 카공설비의 현황

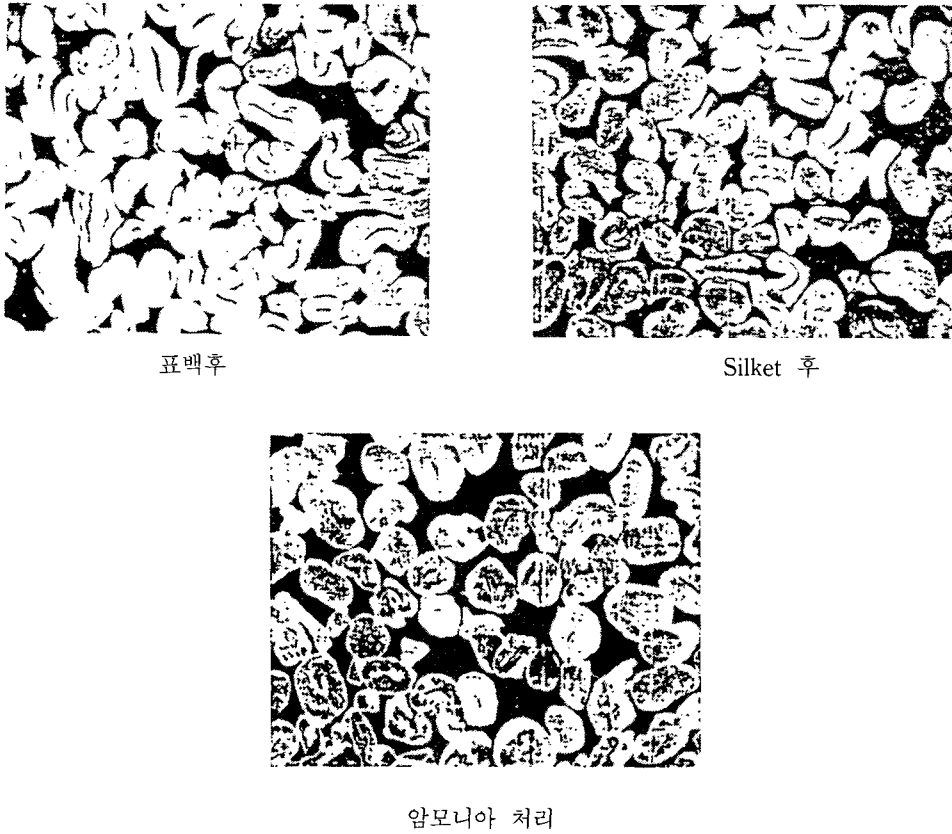


그림 19. 액체 암모니아에 의한 cotton의 변화.

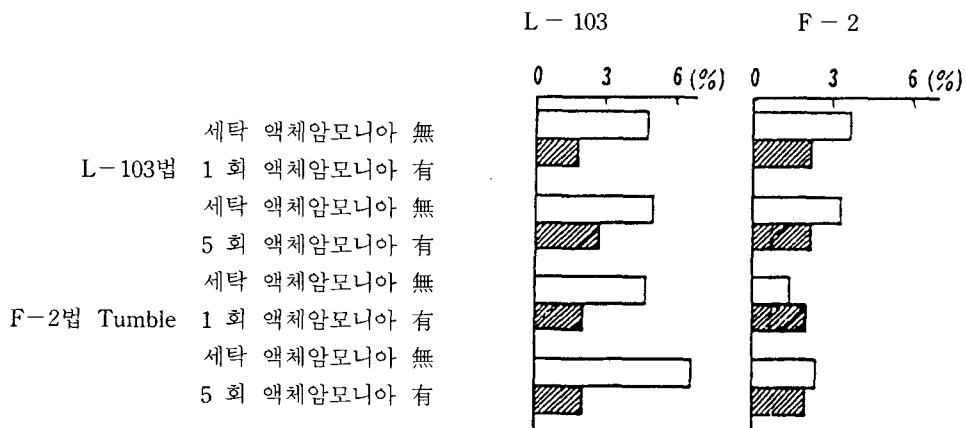


표 4. Rayon 100% 직물 ($\frac{40 \times 40}{100 \times 75}$)의 세탁수축율.

세계 각지에 각 13대가 설치되어 있는데 미국에 7대가 있으나 최근에는 denim도 washer 가공 제품이 대부분으로 사용이 거의 중단된 상태이고, 실제 가동은 일본 3대, 노르웨이, 독일 및 벨기에에서 각 1대씩 6대 뿐이고 그외 스페인과 중국 상해염색공장에서는 거의 중단된 상태이다.

일본의 Nishinbo는 현재 2대를 가동 중이나 3호기도 준비 중인 것으로 알려졌다.

10) S.S.P. 가공의 상품 전개

현재 Y-shirts, blouse, 작업복, nightwear 등에 전개되고 있으며 P/C 및 CVC 제품이 대부분이나 곧 100% 면제품도 전개될 예정으로 곧 면의 신시대가 열어갈 것으로 생각된다.

(5) Liquid ammonia 처리 제품이 Color yield에 미치는 영향

(1) 처리직물 : CM 40×CM 40/133×72

1) White(Bleached)

No	공 정	Whiteness stensby	Whiteness ratio(%)
1	표 백	88.32	-
2	표백 - Mercerizing	84.61	96.02
3	표백 - Liquid ammonia	75.46	85.63
4	표백 - Mercer - Liquid ammonia	76.40	86.70

2) Dyed

Color	공 정	Total K/S	Total K/S ration(%)
Red	표 백	79.4	-
	표백 - Mercerizing	89.7	113.1
	표백 - Liquid ammonia	69.1	87.1
	표백 - Mercer - Liquid ammonia	87.2	109.9
Blue	표 백	69.1	-
	표백 - Mercerizing	90.6	113.3
	표백 - Liquid ammonia	75.8	94.9
	표백 - Mercer - Liquid ammonia	87.7	109.8

(2) 결과

Liquid ammonia 처리 제품이 color에 미치는

영향은 white에서 약 15%, dyed에서는 약 5-13% 정도 저하하는 것으로 나타났다.

(3) Tensile & Tear strength test

No	조 직	공 경 사 정	인장강도(Kg)		인열강도(g)	
			위 사	경 사	위 사	경 사
1	CM 40/133×72	표백 - Mercerizing(NaOH)	41.2	22.5	736	512
		표백 - Liquid ammonia	42.4	23.2	1072	848
2	CM 60/138×82	표백 - Mercerizing(NaOH)	39.6	23.2	800	592
		표백 - Liquid ammonia	42.6	24.2	1312	1040

(4) Softness

No	조 직	공 정	경 사 (g)	위 사 (g)
1	CM 40/133×72	표백 - Mercerizing(NaOH)	41.2	22.5
		표백 - Liquid ammonia	42.4	23.2
2	CM 60/138×82	표백 - Mercerizing(NaOH)	39.6	23.2
		표백 - Liquid ammonia	42.6	24.2

3. Shikibo의 Double Action(D/A) 가공

(1) 개요

방추성 및 방축가공, 소취가공 등의 여러가지 high tech. 가공기술의 진보는 현저하고 최근에는 no-iron으로 착용이 가능한 dress shirt가 화제로 되고 있다.

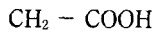
Shikibo는 Toyobo의 VP와 Nishinbo의 SSP에 대응하는 제품으로 D/A라는 상품명으로 formalin을 전혀 사용하지 않아 인체에 해가 전혀 없는 안정성과 또 하나는 세탁 후에도 발군의 형태안정성을 유지하여 no-iron으로 착용이 가능하다는 편리성을 강조하고 있다.

(2) D/A 가공의 특징

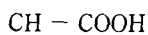
이 가공은 직물만이 아니고 knit 소재에도 가공이 가능하며 타가공법과 같이 별도의 설비투자가 필요없이 기존의 설비에서 처리가 가능하다는 점이다.

1) 사용 수지 및 촉매

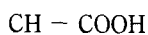
Resin : BTCA(Butane tetra carboxylic acid)



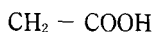
|



|



|



촉매 : $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

2) 잔류 formalin : 접촉 피부염의 원인이 되는 formalin을 전혀 사용하지 않아 안전성을 제일로 고려한 소재이다.

Formalin 잔류량(ppm)	종래품	D/A
	70-100	0-5

3) W/W성 : 세탁 후의 구김이나 착용시의 구김은 적어 언제나 신제품과 같다.

W/W 성	종래품	D/A
	2.5	4.0

4) 반복세탁하여도 pleats 성은 거의 없어지지 않는다.

Pleats 성	종래품	D/A
	2.5	4.0

5) 가정세탁 후에도 수축율은 거의 차이가 없어 방축성이 우수하다.

	5회(HL)	10 회	15 회	20 회
종래품	1.8	2.2	2.9	3.6
D/A	0.3	0.5	0.6	0.8

6) 속건성이 우수하다.

종래품(70분) 보다 D/A(30분) 제품이 2배 이상 빨리 건조된다.

7) 소취 효과가 뛰어나고 냄새의 잔류가 없다. (%)

	종래품	D/A (세탁전)	D/A (10회 세탁후)
Dress shirt	55	98	98
Working소재	53	98	98

8) Puckering성이 우수하다.

9) Touch가 soft하다.

(3) 소재 및 전개 Item

1) Dress shirts : PET 50%/Cotton 50%

Working용 : PET 40%/Cotton 60%

Knit용 : Cotton 100%

2) Dress shirts를 먼저 시작했으나 앞으로는 uniform, 침장, knit sports 분야로 전개

4. Easy care가공 제품의 객관적인 품질 평가

(1) 직물조직(P/C : 50/50)

1) SSP=실의 두께 : 0.22mm, 140×77, 112.1g/m²

2) VP=실의 두께 : 0.24mm, 140×73, 114.4g/m²

3) D/A=실의 두께 : 0.20mm, 134×85, 108.7g/m²

1) SSP 가공

W/W성, pucker성, 방축성이 가장 우수하고 종합 품질평가에서도 best로 판단되며 이것은 액체 암모니아 처리 후의 가공으로 잔류 수지율과 질소 함량이 높다고 생각된다.

표 5. Easy care 가공제품의 품질평가

No.	평가 방법	SSP	VP	D/A	비 고
1	W/W 성 (급)	3.7	3.5	2.8	JIS L 1096 A법, 텀블건조(5HL)
2	Puckering 성 (급)	3.5	2.7	-	JIS L 1096 A법, 텀블건조(5HL)
2	세탁수축율 (%)	0.2-0.3	0.4	0.5-0.6	JIS L 1096 A법, 텀블건조(5HL)
4	건방추도 (%)	91	89	87	JIS L 1096 B법
5	습방추도 (%)	82	85	74	JIS L 1096 B법
6	마모강도 (%)	8.1	13.8	10.0	JIS L 1096 B법, 1000회 마찰후 감량을 측정
7	Free formalin량(ppm)	116-126	97-123	4	JIS L 1096 B2법
8	N 함 량 (%)	0.879	0.026	0.036	
9	순수지량 (%)	5.1	0.7	0.5	

2) VP 가공
전반적으로 양호한 조건이나 SSP 보다는 열세이다. 또한 마모강도가 최저인데 이것은 formalin gas 처리시에 촉매로 SO₂ gas를 필요로 하는 것이 불가피한 것으로 사료된다.

3) D/A 가공
Non-formalin 가공이라고 하는 것이 가장 큰

장점인데 easy care 가공제품으로서 품질을 타사의 2가지 가공법에 비하여는 조금 열세이다.

(2) 일본에서 시판중인 형태안정가공 Y-shirts 지의 whiteness 비교 및 D.P. grade 시험 결과

1) Whiteness

No	Maker	상 품 명	Whiteness stensby	Whiteness ratio(%)
1	TOYOBO	Miracle care	109.72	-
2	FUJIBO	Miracle care	110.26	100.5
3	NISHINBO	SSP	117.53	107.1
4	SHIKIBO	Double action	104.58	95.3

2) Durable press grade(AATCC 124)

No	Maker	D. P. 성		혼용율(%)	Yarn count(Ne)
		세탁 1회	세탁 5회		
1	TOYOBO	4	3.5	P 50/C 50	50
2	FUJIBO	4	3.5	P 50/C 50	50
3	NISHINBO	4	3.5	P 50/C 50	50
4	NISHINBO	4	3.5	CTN 100	80/2
5	SHIKIBO	3.5	3.0	P 50/C 50	50

5. 일본의 형태안정가공의 현황

No.	회사명	상품명	적용섬유	가 공 내 용	비 고
1	Nishinbo	SSP	P/C, 면	1. 액체 암모니아 처리 2. 독자개발 수지 처리-봉재-Post cure 가공 3. 방추성, 방축성, 유연성 등 고기능성 가공	
2	Toyobo	Miracle care(VP)	P/C	1. 기상처리에 의한 Post cure 가공 2. 방추성, 방축성, 속건성 등의 형태 안정화 가공	미국의 ATP사 기술 제휴
2	Fushibo Unitika	Miracle care(VP)	P/C	1. 기상처리에 의한 Post cure 가공 2. 방추성, 방축성, 속건성 등의 형태 안정화 가공	미국의 ATP사 기술 제휴
4	Shikibo	D/A (Double action)	P/C	1. Formalin이 전혀 없고, No-iron. 2. W/W성 높고, 소취효과도 있다.	Non-formalin이 최대의 특성 BTCA resin 사용
		Moment	P/C	1. 특별히 선택된 원면과 PET의 신복합화 2. 초 Soft touch, 방축성이 우수하다	
5	Daiwabo	라블류	P/C/R	1. Rayon 혼방의 dress shirts 2. W/W성 3.5급 이상	Non formalin 수지가공 Liquid Ammonia처리-세이렌입가공
6	Kurabo	뉴-톤	P/C, 면	방추성, 방축성, 세탁후 Pleats성, 광택의 유지 등이 우수함	Liquid Ammonia처리-세이렌입가공
7	Nittobo	뉴-톤	P/C	1. 수축율이 종래의 반 이하 2. Handle의 변화 없음 3. 내염소성이고, 흡습성 유지	인산 triamide의 수지사용

6. 최근의 Pre-Cure method에 의한 형태 안정 추천 처방의 예

(1) O. P. 社

(% sol.)

약 품 명			1	2
Non formalin 계 glyoxal 유도제				A
Non formalin 계 glyoxal catalyst			미	B
수용성 Polyurethane			처	C
수용성 Polyurethane catalyst			리	D
Amino 계 silicone			포	E
Polyethylene 계 softner				F
방 추 도 JIS L-10096	건 식	경 + 위 %	206 57.2	306 85
	습 식	경 + 위 %	168 46.7	270 75.0
인 열 강 도 (g)		경 + 위	1,180	1,460
D. P. 성 (HL 5)			1-2	3.5-4

(2) B社(독일), Moist crosslinking method

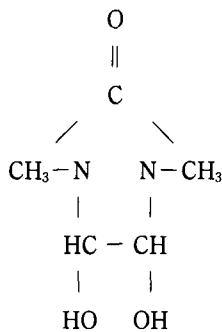
- A g/l Low formaldehyde type resin
- B g/l Sulfuric acid(48%)
- C g/l Polyethylene 계 softner
- D g/l Polyacrylate emulsion
- E g/l Wetting agent

1) Pick-up 70% drying at 100°C to 6.5% residual moisture content. batching, warping in plastic and rotating for 20 hours.

- 2) Rinsing and Neutralization
- 3) After treatment

- A g/l : 반응형 silicone elastomer
- B g/l : Wetting agent

* Non formaldehyde resin의 구조식(B社)



7. 結 論

(1) 최근의 형태안정가공은 Pre-cure method 보다는 Post-cure method가 대부분의 물성평가시험 결과 우수한 것으로 나타났다.

(2) D.P.성과 softness를 향상시키려면 Liquid

ammonia 처리를 하는 것이 효과적이다.

(3) 가공방법의 선택도 중요하지만 가장 중요한 것은 원료의 선택부터 제조과정에서의 특별한 관리가 필요하다.

(4) 현재는 P/C(50/50)의 제품이 대부분이지만 앞으로는 cotton의 portion이 60-70%에서 100% 면으로 전환할 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. 染色工業, Vol. 42, No. 1, p. 12~18, 1994.
2. 加工技術, Vol. 27, No. 11, p. 44~46, 1992.
3. 日本染色經濟新聞, 10. 20., 1993. 1. 12., 1994, 3. 30., 1994.
4. 日本纖維 News, 1. 24., 1994.
5. 日本商工, J., 2, 1994.
6. 特許平 5-59664, 纖維製品의樹脂加工方法.
7. Korea Textile J., 1, p.182~183, 1994.
8. Cotton Incorporated News, 1993.
9. 染色工業, Vol. 41, No. 5, p. 231~238, 1993.
10. Nagoya Textile 研究會 講演資料, 10. 28., 1993.
11. Nishonbo News(SS, SSP), 1994.
12. Liquid Ammonia Process, The Sanforizing Co., 1979.
13. 纖維加工技術, p. 162~168, 1992.
14. 最新纖維加工學, p. 81~86, 1986.
15. 明星化學 技術資料, 1. 26., 1994.
16. 大原 Paraguim 化學 技術資料, 4. 21., 1994.
17. 加工技術, Vol. 29, No. 1, p. 11~12, 1994.
18. Shikibo 技術 News, No. 27, 1994.
19. DIME News, No. 34, 11. 4., 1993.
20. BASF 技術資料, Internation Information.