

# 글리옥살을 이용한 마직물의 무포름알데히드 방추가공(제 1 보) — 촉매의 영향 —

오 경 화 · 홍 경 화

중앙대학교 가정교육학과

## Nonformaldehyde Anti-crease Finish of Ramie with Glyoxal (Part I) — Effect of catalyst —

Kyung Wha Oh · Kyung Hwa Hong

Dept. of Home Economics Education, Chung-Ang University, Seoul, Korea

(1998. 7. 20 접수)

### Abstract

The effects of various catalysts and softeners on the anti-crease finish of ramie with glyoxal were investigated. A number of metal salts commonly used as Lewis acid catalysts in DP finishing of cotton with formaldehyde and N-methylol agents were screened for glyoxal treatment of ramie fabric. Various organic and inorganic acids were mixed with Lewis acid catalyst as co-catalysts to improve catalytic activity. As a result, the combination of aluminum sulfate and citric acid was proven highly effective in catalyzing the crosslinking of ramie cellulose by glyoxal under lower curing temperature. With a mixed catalyst, performance properties, such as whiteness and tearing strength as well as wrinkle recovery of treated ramie fabric were improved as compared with that treated with aluminum sulfate alone. Additional improvement of tearing strength and wrinkle recovery was achieved by applying silicone softener in the treatment bath.

**Key words:** ramie, glyoxal, anti-crease finish, catalyst, softener;  
마, 글리옥살, 방추가공, 촉매, 유연제.

### I. 서 론

최근 천연섬유 소재에 대한 소비자의 선호도가 증가하면서 여름철 고급 의류소재 뿐만 아니라 인테리어 재료로 순마제품과 마혼방제품의 수요가 증가하고 있으며, 마섬유는 합성섬유와 혼방을 하면서 면섬유 대체원료로 그 중요성이 커지고 있다. 그러나 마제품은 사용

도중 잘 찢어지며 뻣뻣하고 구김이 잘 생겨 실용적이지 못하다는 단점을 가지고 있기 때문에 고급 의류소재로 개발하기 위해서는 강도를 어느 정도 유지하면서 섬유의 구김회복성을 증가시키기 위한 지속적인 연구가 필요하다.

이제까지 가교를 통하여 마섬유의 탄성회복성을 증가시키기 위한 시도가 있었으나 심한 강력저하가 문제가 되어 아직까지 마섬유의 방추가공은 실용화되기에 많은

문제점을 갖고 있다<sup>1)</sup>. 마직물의 방추성을 향상시키기 위해 사용될 수 있는 가교제로는 첫째 가장 보편적으로 사용하는 포름알데히드를 포함한 가공제로 주로 dimethyloldihydroxyethylene urea(DMDHEU), trimethylol melamine(TMM)과 thioureaformaldehyde가 있다<sup>2-4)</sup>. 이들 가공제들은 단독으로 마섬유의 팽윤상태를 유지시켜주지 못할 뿐만 아니라 포름알데히드를 방출하기 때문에 가공된 직물의 안정성과 환경오염에 있어서 문제점이 있다. 두 번째의 방법은 vinyl기를 통하여 중합이 가능한 동시에 섬유와 가교를 형성할 수 있는 관능기를 갖는 비닐단량체를 사용하여 in-situ 중합과 가교를 마섬유에 도입하여 팽윤상태에서 가교를 형성시켜 물성을 향상시키는 방법이다. 이때 쓰이는 비닐 단량체로는 N-methylolacrylamide, N, N-dimethylacrylamide 등이 있는데 N-methylol의 높은 반응성으로 가교도를 조절하기 어렵고 미반응 가공제로부터의 포름알데히드의 방출과 독성이 문제점으로 대두되어 실용화되지 못하고 있다<sup>5,6)</sup>. 최근 무포름알데히드 가공제의 실용화에 대한 연구와 더불어 면섬유의 가공제로 쓰여진 1, 2, 3, 4-butanetetracarboxylic acid(BTCA)<sup>2-4,7,8)</sup>나 maleic acid<sup>9)</sup>와 같은 multicarboxylic acid 등이 마섬유의 방추가공제로 사용가능성이 높아지고 있지만 가교제의 가격이 비싸고 에스테르화를 통하여 이루어지는 셀룰로오스의 가교 결합을 위해서는 반드시 높은 큐어링 온도가(약 170~180°C) 필요하다는 단점이 있다. 또한 촉매로 사용되어지는 sodium hypophosphite가 직물의 색상을 변화시키기 때문에 마직물의 백도 및 촉감과 드레이프성과 같은 물성이 크게 저하되어 BTCA를 마직물가공에 실용화시키기에는 여러 문제점이 남아 있다<sup>4)</sup>. 따라서 낮은 온도에서 가교결합이 가능한 글리옥살계 가공제의 개발과 반응온도를 낮출 수 있는 적절한 촉매의 개발이 중요하다.

글리옥살은 Gonzales<sup>10)</sup>에 의하여 처음 면의 가공제로 연구되었는데 다른 가공제에 비하여 낮은 온도에서 섬유와 가교 결합이 가능하다는 점에서 마직물의 방추가공에 응용가능성이 높다. Meyer 등<sup>11)</sup>은 셀룰로오스 섬유의 방추가공시 산과 열처리에 의해서 발생하는 가수분해물이 가교형성물에 비해 낮을수록 물성저하가 적게 일어난다고 밝혔다. 따라서 저온 가교반응이 가능한 가교제와 적절한 촉매의 선택은 방추가공시 물성보존을 위해서 중요하다. 일반적으로 셀룰로오스 섬유의 가교

형성을 위하여 무기산, 유기산, 및 금속염 등이 단독 또는 혼합되어 촉매제로 사용되는데 이들의 종류와 혼합물에 따라 방추성에 영향을 주게 된다<sup>11,13)</sup>. 글리옥살의 경우 초기에는 적당한 촉매를 발견하지 못하여 실용화가 지연되었으나 Welch<sup>15-17)</sup>에 의하여 황산알루미늄을 사용하여 방추성을 크게 향상시킬 수 있다는 것이 발견되면서 이용가능성이 높아졌다. 그러나 아직도 방추가공의 효율성을 높이기 위해서는 다양한 촉매제에 관한 연구가 필요하다.

따라서 본 연구에서는 가격이 저렴하여 산업현장에서 실용화될 가능성이 높고 저온에서 가교형성이 가능하여 마직물의 물성과 촉감을 효과적으로 향상시킬 수 있으리라 기대되는 글리옥살을 가교제로 선택하여 촉매제와 첨가제의 종류와 농도 및 열처리 조건에 따른 처리직물의 방추도와 물성 변화를 고찰하였다.

## II. 실험

### 1. 시료 및 시약

본 연구에 사용된 시료는 경 위사가 각각 30lea이고 경사밀도 60올/인치, 위사밀도 64올/인치인 정련, 표백, 머서화된 100% 평직 저마직물이다.

가교제로 글리옥살(40% 수용액, Junsei Chemical Co. Ltd.)을 사용하였고, 촉매로 황산알루미늄(Junsei Chemical Co., Ltd.), 염화마그네슘(Showa Chemical Inc.), 황산수소나트륨(Junsei Chemical Co.), 시트르산(Duksan Pharmaceutical Co. Ltd.), 글리콜산(70% solution, Kanto Chemical Co. Inc.), 타르타르산(Showa Chemicals Inc.), 붕산(Ishizu Pharmaceutical Co. Ltd.), 인산(Yakuri Pure Chemicals, Ltd.), aluminium chlorohydroxide(50% 수용액, Reheis Chemicals Co.)와 염화암모늄(Showa Chemicals Inc.)을 사용하였다. 팽윤제로 요소를 사용하였으며 침투제로 Triton X-100를 사용하였다. 유연제로는 실리콘계인 Magnasoft Plus Emulsion(40% 수용액, Witco Chemicals Co.)과 Magnasoft Extra Emulsion(40% 수용액, Witco Chemicals Co.)을 선택하였다. 기타 약제는 시약 1급을 사용하였다.

### 2. 가공처리

글리옥살, 촉매와 첨가제를 함유한 가공액을 욕비

1:15로 준비하여 소정 시간동안 소정 온도에서 마직물을 침지시켜 패딩하였다. 패딩한 직물은 85°C에서 5분간 건조시킨 후 소정온도에서 정해진 시간동안 큐어링하였다. 처리직물은 40°C의 온수로 15분간 2회 수세하고 다시 실온의 증류수로 수세한 후 실온에서 건조하였다. 가공 전후의 시료 무게로부터 가공제 부착량(% add-on)을 구하였다.

### 3. 측정 및 분석

처리 직물의 방추도는 Monsanto 방추도 시험기로 AATCC 66-1990에 의거하여 측정하였으며, 인장강도는 ASTM D 1682-84의 래블스트립법에 의해 측정하고 인열강도는 Elmendorf 인열강도기로 ASTM D 1424-81에 따라 측정하였다. 유연도는 캔틸레버 강연도 시험기로 ASTM D 1388-64에 의거하여 굴곡길이를 측정하여 평가하였으며 드레이프 강연도로 표시하였다.

가공 후 색상변화는 Macbeth Color Eye 2145로 D 65광원 10도 시야에서 CIE 삼차극치 X, Y, Z를 구하여 백도(Berger 76)로 평가하였다.

$$\text{Whiteness Index} = 3Z - 3X + Y$$

촉매제간의 반응은 KBr 펠렛법으로 Fourier transform infra-red spectroscope를 이용하여 확인하였다. 알루미늄 이온과 유기산과의 반응을 조사하기 위하여 적정 물비로 두 촉매를 증류수에 녹여 진공오븐에서 건조시킨 후 KBr 펠렛으로 FTIR spectrophotometer (Mgna-IR 750, Nicolet)를 사용하여 scan수 16, resolution 4로 측정하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. 촉매의 반응성

글리옥살은 가장 간단한 dialdehyde로 일반적인 방추가공제인 N-methylol 이나 formaldehyde와 같이 산 촉매에 의하여 셀룰로오스와 아세탈을 형성하면서 가교를 형성한다. 그러나 다른 가교제와는 달리 글리옥살은 금속이온과 킬레이트 고리를 형성하기 쉬우며 부분적으로 이온화되어 수용액은 약산성을 띤다. 또한 Lewis 산과 금속염을 형성하기도 하므로 글리옥살은 단순한 산 촉매에 의한 가교형성반응 이외에도 여러 다른 가교 반응기구가 있을 것으로 예상된다<sup>15)</sup>.

따라서 마직물의 방추가공시 글리옥살과 셀룰로오스 간의 가교 형성에 효과적인 촉매를 찾기 위해 기존의 면직물의 방추가공시 사용되는 Lewis 산계 금속염과 유기산 및 무기산을 혼합촉매로 선택하여 이들의 반응성을 살펴보았다. Table 1은 저마직물에 5% 글리옥살과 여러 촉매를 사용하여 125°C에서 열처리한 결과이다.

Welch<sup>14)</sup>의 연구에서와 같이 Lewis 산중 황산알루미늄이 가장 높은 방추성을 부여하였으며 염화암모늄, aluminium chlorohydroxide, 염화마그네슘 순으로 낮아졌다. 그러나 이들은 단독으로 사용하였을 때보다 혼합촉매를 사용할 때 백도가 향상되었고 일부는 방추도도 향상되어 적절한 물 비로 혼합촉매를 사용하면 방추가공 직물의 물성이 효과적으로 향상되리라 생각된다. 염화마그네슘은 고온에서 분해되어 촉매작용을 하는 것으로 125°C에서는 낮은 반응성을 보이나 160°C로 열처리할 경우 방추성이 향상되었다. 염화암모늄은 저온에서도 좋은 반응성을 보이나 직물을 심하게 황변시키는 것으로 나타났다.

황산알루미늄에 강산인 황산수소나트륨이나 유기산인 글리콜산을 사용한 경우 황산알루미늄의 첨가량을 줄여도 우수한 방추도를 얻었으나 붕산은 촉매의 활성도를 높이지 못했다. 무기산인 인산은 aluminum chlorohydroxide와 염화암모늄에 첨가할 경우 반응성을 향상시켜 방추도를 높였는데 알루미늄염에 더 좋은 혼합촉매라 생각된다.

### 2. 혼합촉매의 영향

#### 1) 혼합촉매의 조성에 따른 pH 변화

Bronsted 산을 촉매로 사용할 경우 수용액에서 직접 양성자를 형성하여 가교반응을 일으키나 섬유손상이 많이 일어나며, Lewis 산의 경우에는 섬유손상을 적게 유발하나 촉매작용이 고온에서 일어난다는 단점이 있다. 그러나 Lewis 산인 금속염에 유기산을 혼합하면 이들간의 상호작용으로 수소이온을 쉽게 내어놓아 촉매작용이 상승하여 저온처리가 가능하다<sup>16)</sup>. 유기산 이외에도 Table 1의 결과에 의하면 Lewis 산과 무기산을 혼합할 경우에도 상승효과가 나타나므로 적절한 혼합촉매와 최적의 혼합비를 찾기 위해 황산알루미늄과의 조성비를 달리하여 pH의 변화를 살펴보았다(Fig. 1, 2, 3). 혼합촉매제로 유기산중 monocarboxylic acid인

Table 1. Comparison of acid catalysts for anti-crease finish with glyoxal\*

Catalyst	pH	WRA(°)	Whiteness Index
2% Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	2.9	212	119.9
0.4% Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> +1.6% glycolic acid	1.9	230	121.1
1.6% Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> +0.4% NaHSO <sub>4</sub>	1.6	220	124.9
1.2% Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> +0.8% H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	2.1	213	120.2
2% MgCl <sub>2</sub> +6% glycolic acid	2.9	139	127.0
3% MgCl <sub>2</sub>	3.3	137	125.2
3% MgCl <sub>2</sub> **	3.3	208	115.1
2% Al <sub>2</sub> (OH) <sub>5</sub> Cl	4.2	190	123.8
1% Al <sub>2</sub> (OH) <sub>5</sub> Cl+1% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	3.4	231	118.6
2% NH <sub>4</sub> Cl	3.0	203	135.9
1% NH <sub>4</sub> Cl+1% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1.5	214	28.5
untreated		110	137.3

\*Treatment conditions : 5% glyoxal, catalyst and 0.1% Triton X-100 in the bath ; predry at 85°C/5 min ; cure at 125°C/3 min.

\*\*Cured at 160°C/2 min.

trichloroacetic acid(TCA), acetic acid(AA)를 선택하고  $\alpha$ -hydroxy acid로 glycolic acid(GA), tartaric acid(TA)와 citric acid(CA)를 선택하였으며 무기산으로 phosphoric acid, sodium bisulfate와 boric acid를 선택하였다.

Fig. 1은 황산알루미늄과 monocarboxylic acid의 조성비를 달리한 혼합용액 0.01M의 pH를 나타낸 것인데, 카르복실산의 함량이 증가함에 따라 점진적으로 pH가 감소하는 경향을 나타내었다. Fig. 2는  $\alpha$ -hydroxy carboxylic acid와 황산알루미늄을 혼합한 경우로 카르복실산의 함량이 증가할수록 글리콜산의 경우에는 Fig. 1의 monocarboxylic acid와 같이 점진적으로 pH가 감소하는 결과를 보여 두 촉매사이에 상호작용이 일어나고 있지 않음을 보여준다. 반면에 타르타르산과 시트르산을 혼합할 경우 몰 비 60 : 40과 40 : 60에서 단독으로 사용하였을 때 보다 낮은 pH를 나타내어 두 촉매간에 상호작용이 일어나고 있다고 볼 수 있다. 이는 유기산에 존재하는 카르복실기가 알루미늄이온과 배위결합을 형성하여 수소이온을 더 쉽게 방출하기 때문에 해석할 수 있다. Fig. 3은 무기산과의 혼합촉매용액의 pH를 나타내는데 시트르산이나 타르타

르산과 같은 상승효과는 나타나지 않았다.

$\alpha$ -hydroxy acid를 황산알루미늄과 혼합하였을 때 나타나는 상승효과를 확인하기 위하여 수용액 내에서 이들 혼합촉매간의 반응여부를 FTIR로 분석하여 Fig. 4, 5, 6에 제시하였다. Fig. 4에 의하면 시트르산만 측정된 경우 -COOH는 1740 cm<sup>-1</sup>에서, 3급 알코올인 -C-OH는 1418 cm<sup>-1</sup>과 1350 cm<sup>-1</sup>에서 IR흡수 피

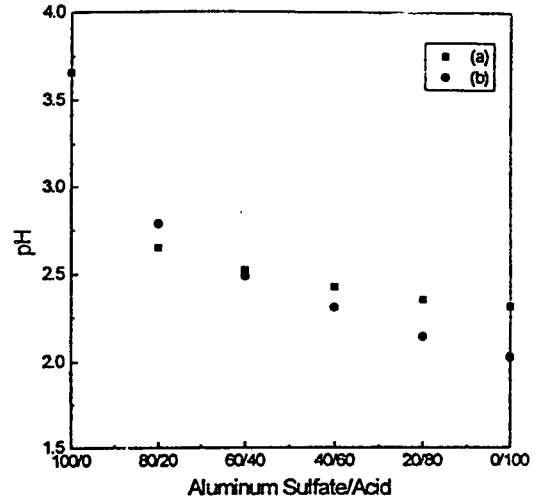


Fig. 1. Plots of pH values for 0.01M of mixed catalyst : (a) acetic acid, (b) trichloroacetic acid.

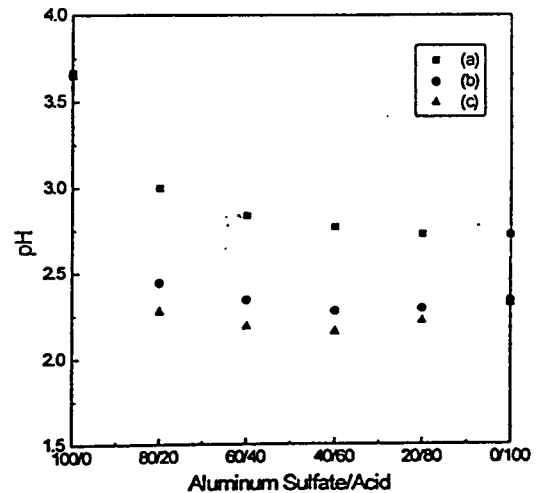


Fig. 2. Plots of pH values for 0.01M of mixed catalyst : (a) glycolic acid, (b) tartaric acid (c) citric acid.

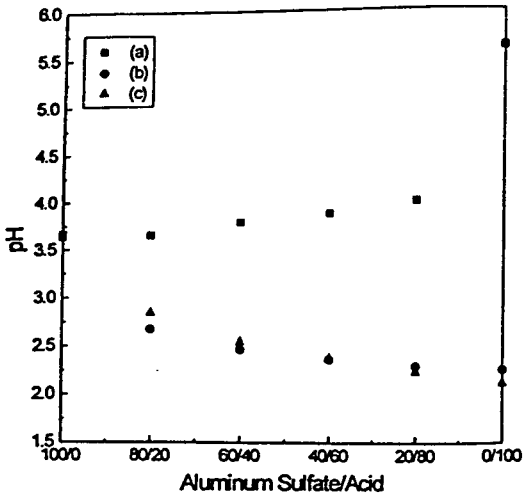


Fig. 3. Plots of pH values for 0.01M of mixed catalyst : (a) boric acid, (b) phosphoric acid (c) sodium bisulfate.

크를 나타냈다. 황산알루미늄과 40 : 60으로 혼합하였을 경우 -COOH 피크는 1740 cm<sup>-1</sup>에서 1727 cm<sup>-1</sup>로 이동하였고, -C-OH 피크는 1418 cm<sup>-1</sup>에서 1402 cm<sup>-1</sup>로, 1380 cm<sup>-1</sup>에서 1392 cm<sup>-1</sup>로 이동하여 시트르산에 존재하는 -COOH와 -C-OH가 수용액내에서 알루미늄 이온과 반응함을 보여주고 있다. 타르타르산을 사용한 경우(Fig. 5)에도 시트르산과 같이 흡수 피크의 이동이 나타났는데 -COOH 피크는 1748 cm<sup>-1</sup>에서 1740 cm<sup>-1</sup>로 2급 알코올인 -CH-OH는 1135 cm<sup>-1</sup>에서 1126 cm<sup>-1</sup>로, 1084 cm<sup>-1</sup>에서 1103 cm<sup>-1</sup>로 이동하였다. 그러나 글리콜산의 경우에는 황산알루미늄과 혼합하여도 -COOH(1732 cm<sup>-1</sup>)와 1급 알코올인 -CH<sub>2</sub>-OH(1423 cm<sup>-1</sup>)의 흡수 피크 이동이 나타나지 않아 글리콜산이 α-hydroxy acid이지만 현조건에서 알루미늄 이온과의 반응이 미비하여 상호작용이 인지되지 않는 것으로 생각되며 이는 Fig. 2의 결과를 뒷받침하고 있다.

2) 혼합촉매제에 의한 방추도와 인열강도의 변화

글리옥살과 셀룰로오스와의 결합은 단순히 산 촉매에 의한 것뿐만 아니라 금속이온에 의한 영향도 있으리라 예상하여 혼합촉매의 혼합비율을 60 : 40으로 하여 5%의 글리옥살을 사용하여 마직물에 방추가공 하였다. 용액의 pH와 가공후 마직물의 인열강도와 방추도는 Table 2에 나타내었다.

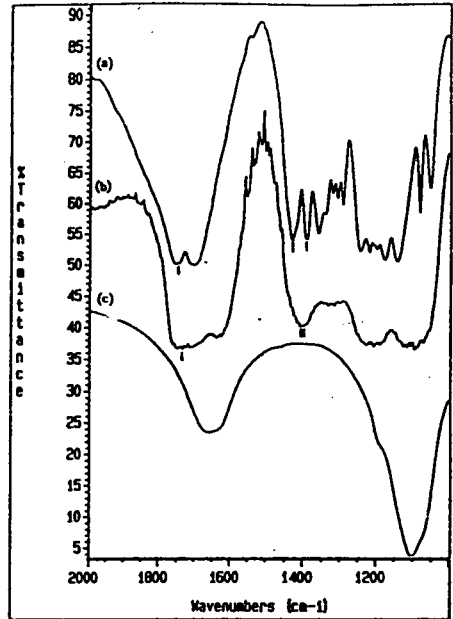


Fig. 4. IR spectra of the dried materials from aqueous solutions of (a) citric acid, (b) a mixture of citric acid and aluminum sulfate, and (c) aluminum sulfate alone.

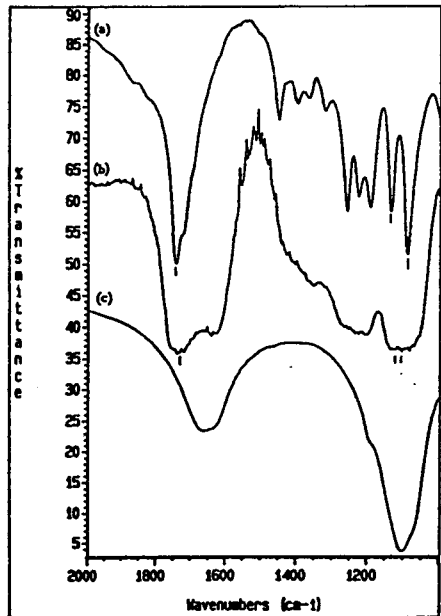


Fig. 5. IR spectra of the dried materials from aqueous solutions of (a) tartaric acid, (b) a mixture of tartaric acid and aluminum sulfate, and (c) aluminum sulfate alone.

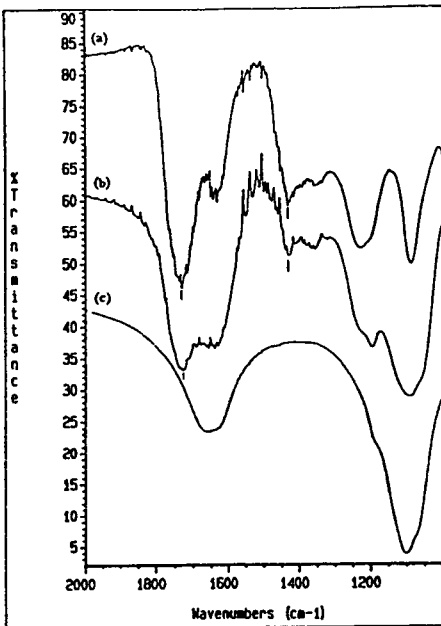


Fig. 6. IR spectra of the dried materials from aqueous solutions of (a) glycolic acid, (b) a mixture of glycolic acid and aluminum sulfate, and (c) aluminum sulfate alone.

Table 2에 나타난 방추도 평가결과에 의하면 multi-carboxylic acid 중에서는 시트르산이, monocarboxylic acid 중에서는 트리클로로초산이 우수하였으며, 무기산 중에서는 인산을 첨가할 경우 마직물의 방추성이 향상되었다. 그러나 인열강도는 pH가 낮을수록, 방추도가 높을수록 감소하여 산에 의한 가수분해와 가교형성으로 마직물의 강도가 저하되는 것으로 나타났다.

3) 촉매 농도에 의한 영향

Table 2에 나타난 결과에 따라 효과적인 혼합촉매를 선택하고, 60 : 40 혼합비에서 5% 글리옥살을 반응시키기에 적절한 농도를 찾기 위해 촉매의 농도를 0.01M에서 0.04M로 증가시키면서 마직물에 처리하여 방추도와 인열강도의 변화를 살펴보았다. 결과는 황산알루미늄 단독촉매와 비교하여 Fig. 7, 8, 9에 나타내었다.

Fig. 7에 나타난 결과에 의하면 촉매의 농도가 증가할수록 방추도가 증가하였는데 일부는 0.03M 이상에서 다시 감소하는 경향을 보였다. 이는 0.03M 이하의 저농도에서는 충분한 양의 양성자가 배출되지 못해 글리옥살의 가교반응이 불충분하여 방추도가 낮았으며 0.03M

Table 2. Effect of 0.01M of 60 : 40 mixed catalyst on the wrinkle recovery angle and tear strength of ramie treated with 5% glyoxal\*

co-catalyst	pH	WRA (°)	TSR (%) **
TA	2.35	170	56
CA	2.19	189	57
TCA	2.50	172	84
AA	2.51	151	93
GA	2.84	140	97
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2.40	187	67
NaHSO <sub>4</sub>	2.56	169	87
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	2.74	163	67

\*Treatment conditions : 5% glyoxal, 0.01M catalyst, 6% urea, 1% silicone softener and 0.1% Triton X-100 in the bath ; predry at 85°C/5 min ; cure at 125°C/2 min.

\*\*Tear strength retention(%) to the control(985.6 g).

이상의 농도에서는 셀룰로오스 섬유뿐만 아니라 이미 형성된 가교의 가수분해에 의하여 오히려 방추성이 떨어지고 있다<sup>1)</sup>. 일반적으로 방추도의 증가는 심한 인열강도의 감소를 가져왔는데, 이는 셀룰로오스 분자간의 가교형성과 산에 의한 가수분해 때문이다.

촉매간의 반응성을 비교해보면, 황산알루미늄을 단독으로 사용할 때보다 트리클로로초산과 혼합할 경우 산도가 더 높았으나(Fig. 1) 낮은 방추도를 나타낸 단순한 산 촉매뿐만 아니라 금속이온에 의한 촉매작용도 중요하게 작용함을 보여주었다. 반면에 인산과 시트르산의 경우에는 황산알루미늄을 단독으로 사용했을 때보다 높은 방추도를 부여하였다. 방추도는 0.03M 농도에서 황산알루미늄+인산 > 황산알루미늄+시트르산 > 황산알루미늄 > 황산알루미늄+트리클로로초산 순으로 낮아졌다.

Fig. 8은 농도변화에 따른 마직물의 인열강도의 변화를 보인 것이다. 촉매제의 농도가 증가할수록 인열강도는 감소하였으며 황산알루미늄+트리클로로초산 > 황산알루미늄 > 황산알루미늄+시트르산 > 황산알루미늄+인산의 순으로 감소 폭이 더 컸다. Fig. 9는 방추도와 인열강도와의 관계를 보인 결과이다. 동일한 수준의 방추도를 마직물에 부여하기 위해서 황산알루미늄과 트리클로로초산을 혼합한 경우 가장 강도저하가 심했으며 다음은 황산알루미늄 단독으로 사용할 때이고, 황산알루미늄+시트르산, 황산알루미늄+인산 순으로 섬유순

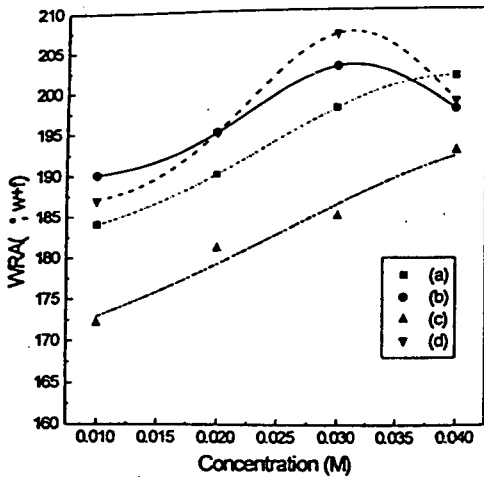


Fig. 7. Effect of catalyst concentration on the wrinkle recovery angle of ramie fabrics with 5% glyoxal; (a)  $Al_2(SO_4)_3$  (b)  $Al_2(SO_4)_3$ +citric acid (c)  $Al_2(SO_4)_3$ +trichloroacetic acid (d)  $Al_2(SO_4)_3$ +phosphoric acid.

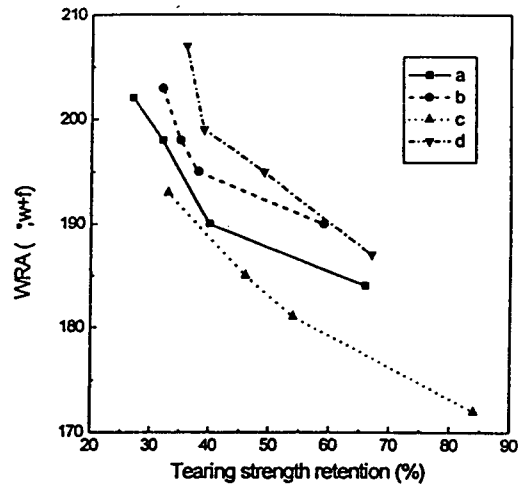


Fig. 9. The relationship between wrinkle recovery angle and tear strength of ramie fabrics treated with various catalysts; (a)  $Al_2(SO_4)_3$  (b)  $Al_2(SO_4)_3$ +citric acid (c)  $Al_2(SO_4)_3$ +trichloroacetic acid (d)  $Al_2(SO_4)_3$ +phosphoric acid.

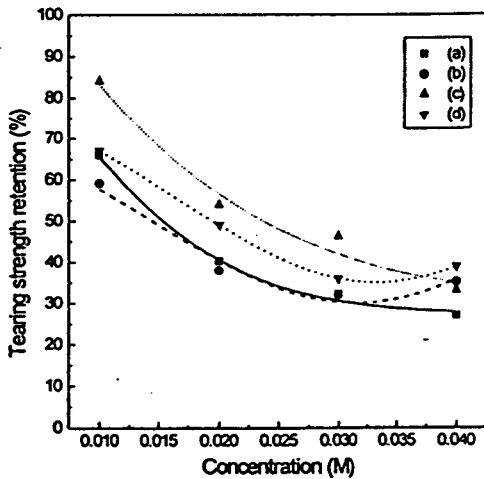


Fig. 8. Effect of catalyst concentration on the tear strength retention of ramie fabrics treated with 5% glyoxal; (a)  $Al_2(SO_4)_3$  (b)  $Al_2(SO_4)_3$ +citric acid (c)  $Al_2(SO_4)_3$ +trichloroacetic acid (d)  $Al_2(SO_4)_3$ +phosphoric acid.

상을 줄일 수 있었다. 그러나 인산을 사용할 경우 다소 백도를 떨어뜨리기 때문에 황산알루미늄의 혼합촉매로 시트르산이 가장 효과적인 것으로 생각된다.

### 3. 큐어링 온도의 영향

마직물의 방추가공시 셀룰로오스 섬유와 가교제간의

반응을 높이기 위해 첨가되는 산 촉매와 열처리에 의해 셀룰로오스 섬유가 가수분해되어 강도가 저하된다. 이때 가교형성 반응은 가역적이거나 가수분해 반응은 비가역적인 반응으로 처리직물의 강도저하에 큰 영향을 주는데, 가수분해되는 속도( $r_H$ )에 대한 가교를 형성시키는 속도( $r_C$ )를 크게 하면, 물성저하를 최소로 하면서 효과적으로 방추성을 향상시킬 수 있다. Meyer등<sup>11)</sup>은 온도변화에 대해  $r_H$ 가  $r_C$ 보다 민감하기 때문에 반응성이 높은 촉매제를 사용하여 저온에서 가교를 형성할 경우 강도저하를 최소로 하면서 방추성을 향상시킬 수 있다고 보고하였다.

Table 3은 큐어링 온도를 105°C에서 135°C로 변화시키면서 황산알루미늄을 단독촉매로 사용하였을 경우와 황산알루미늄과 시트르산의 혼합촉매를 사용한 경우 마직물의 방추도와 인열강도 및 백도의 변화를 살펴본 결과이다. 혼합촉매를 사용한 경우 황산알루미늄을 단독으로 사용했을 때보다 쉽게 가교반응이 일어나 비슷한 방추도 수준에서 인열강도와 백도가 향상되었음을 알 수 있었다. 이는 혼합촉매제의 경우  $\alpha$ -hydroxy carboxylic acid에 존재하는 산소원자와 황산알루미늄내의 알루미늄 이온간에 킬레이트 고리를 형성하여 쉽게 수소이온을 방출할 수 있게 하기 때문이다<sup>18)</sup>. 따라서 적절한 혼합촉매를 사용하면, Welch<sup>15)</sup>가 글리옥살을 140°C에서 큐어링하여 일어났던 황변현상을 최소화

**Table 3.** Effect of curing temperature on the performance properties of ramie treated with 5% glyoxal and 0.03M catalysts

catalyst	curing temperature(°C)			
	105	115	125	135
<u>Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub></u>				
WRA(°, w+f)	180	186	193	197
TSR(%)	86	66	48	38
WI	127.5	124.1	116.3	101.7
<u>Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>+citric acid</u>				
WRA(°, w+f)	189	198	205	-
TSR(%)	81	57	34	-
WI	130.1	129.8	123.6	-

\*WRA : wrinkle recovery angle, · TSR : tearing strength retention, WI : whiteness index.

할 수 있는데, 이는 촉매제의 반응성을 향상시켜 황변의 원인이 되는 미반응 알데히드 카보닐기를 줄여 주고 고온처리에 의한 셀룰로오스의 분해를 감소시키기 때문으로 생각된다.

**4. 유연제의 영향**

마섬유의 방추가공의 가장 큰 문제점인 직물의 촉감과 인열강도의 저하를 효과적으로 개선하기 위하여 5% 글리옥살 방추가공시 유연제의 농도를 변화시키면서 마 직물의 물성변화를 살펴보았다. 본 연구에 사용된 실리콘유연제는 반응성실리콘으로 Magnasoft Plus는 아미노기를, Magnasoft Extra는 에폭시기를 갖고 있다. 이들은 1 : 1로 혼합하여 사용하였을 때 에폭사이드의 반응성이 향상되어 방추성과 유연성을 효과적으로 부여할 수 있으므로 본 실험에 1 : 1로 혼합하여 사용되었다<sup>20)</sup>.

Table 4의 결과에 의하면 유연제 농도가 증가할수록 방추도와 유연도와 인열강도는 1.5%까지 점진적으로 증가하였으며 이후에는 증가폭이 둔화되었다. 이는 섬유표면에 형성된 실리콘 고분자막이 섬유들 사이의 마찰력을 줄여줌으로서 실의 자유도를 향상시켜 방추도와 유연도를 증가시키기 때문이다. 또한 인열강도의 증가는 이들이 경위사의 미끄러짐을 용이하게 하여 인열시 여러 섬유가 동시에 힘을 견딜 수 있기 때문으로 설명되어진다<sup>19)</sup>. 특히 유연제가 첨가되지 않았을 때와 비교하여 2% 첨가시 방추도가 20도 이상 상승하였는데 이

**Table 4.** Effect of silicone softener on the performance properties of ramie fabrics treated with 5% glyoxal\*

softener concentration (% owb)	pH	WRA (°, w+f)	TSR (%)	BSR (%)**
0.0	3.03	183	37	98
0.5	3.05	187	41	96
1.0	3.07	193	48	96
1.5	3.08	209	53	94
2.0	3.14	212	55	89

\*Treatment conditions : 5% glyoxal, 0.03M Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 6% urea, silicone softener and 0.1% Triton X-100 in the bath ; predry at 85°C/5 min ; cure at 125°C/2 min.

\*\*Bending stiffness retention(%) to the control(4.56 cm).

는 마직물이 가교제의 농도 증가에 따라 급격히 강도가 감소한다는 점에서 유연제를 적절히 사용하면 강도를 향상시킬 뿐 아니라 가공제의 농도를 절감하는 부수적인 효과도 기대할 수 있으리라 본다.

**IV. 결 론**

마직물의 방추성을 향상시키기 위해 무포름알데히드 가교제이며 저온가교반응이 가능한 글리옥살을 가교제로 선택하였으며, 최적의 촉매를 선정하기 위하여, 다양한 촉매를 사용하여 처리조건에 따른 마직물의 방추도와 물성변화를 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Lewis 산중 글리옥살 촉매로 황산알루미늄이 가장 반응성이 우수하였으며, 염화암모늄, aluminum chlorohydroxide, 염화마그네슘 순으로 낮아졌다.

2. 시트르산과 타르타르산은 황산알루미늄과 혼합시 각각 단독으로 사용할 때보다 수소 이온을 더 많이 방출하는 상승효과를 나타내었다.

3. 황산알루미늄을 단독으로 사용할 때 보다 시트르산과 혼합할 경우 반응성이 증가하여 큐어링 온도를 낮출 수 있었으며, 비슷한 방추도 수준에서 인열강도와 백도를 향상시켰다.

4. 실리콘 유연제의 농도가 증가할수록 유연도와 인열강도뿐만 아니라 방추도도 많이 향상되었다.



## 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 핵심전문 연구비(981-1109-043-1) 지원으로 수행하였으며 지원에 감사를 드립니다.

## 참 고 문 헌

- 1) D. W. Lee, E. S. Lee and S. W. Ko, "Wash and Wear Finish of Linen Fabrics", *J. Korean Fiber Soc.*, 35(1), 8(1998).
- 2) Y. Yang and S. Li, "Effect of Non-Formaldehyde Crease-Resistant Finishing by Polycarboxylic Acid on Dyeing Properties of Silk Fabric", *Am. Dyest. Reprtr.*, 83(2), 26(1994).
- 3) Y. Yang and S. Li, "Crease Resistant Finishing of Silk Fabric with BTCA", *Text. Chem. Color.*, 26(5), 25(1994).
- 4) Y. Yang and S. Li, "Crease Proofing Silk", *Textile Asia*, 23(7), 72(1992).
- 5) K. Oh, "In-Situ Polymerization and Crosslinking of Ramie for Improved Performance", *Cellulose Chem. Tech.*, 32(2) 97(1998)
- 6) H. Choi and K. Yeh, "In-situ Copolymerization and Crosslinking of Cotton Fibers for Improved Performance", *Text. Res. J.*, 63, 302(1993).
- 7) H. P. Hong and S. W. Ko, "Crosslinking Reaction of Silk with 1,2,3,4-Butanetetracarboxylic Acid", *J. Korean Fiber Soc.*, 34(3), 164(1997).
- 8) M. Tsukada, G. Freddi, P. Monti, and A. Bertoluzza, "Physical Properties of Silk Fabric Grafted with a Binary Mixture of Styrene and n-Butylmethacrylate" *J. App. Polym. Sci.*, 49, 1565 (1993).
- 9) H. Choi, "Nonformaldehyde Polymerization-Crosslinking Treatment of Cotton Fabrics for Improved Strength Retention", *Text. Res. J.*, 62(10), 614(1992).
- 10) E. J. Gonzales and J. D. Guthrie, "Crosslinking Cotton Cellulose with Glyoxal Reaction Products", *Am. Dyest. Reprtr.*, 58(2), 27(1969).
- 11) U. Meyer, K. Muller, and H. Zollenger, "The Temperature Dependence of the Rate of Crosslinking with Formaldehyde and of the Hydrolysis of Cotton Cellulose", *Text. Res. J.*, 46(12), 880(1976)
- 12) R. E. Canlas, E. L. Lamas, and H. A. Lauza, "Study on the Improvement of the Fabric Handle of Ramie Blends", *Philippine Text. Info. Digest*, 9(11) 2(1981)
- 13) L. Naval and B. Obinguar, "Resin Finishing of Bast Fiber Fabrics with Emphasis on Ramie", *Philippine Text. Info. Digest*, 5(2), 1(1977).
- 14) C. M. Welch, "Glyoxal as a Formaldehyde-Free Durable Press Reagent for Mild Curing Applications", *Text. Res. J.*, 53(3), 181(1983).
- 15) C. M. Welch and G. F. Danna, "Glyoxal as a Non-Nitrogenous Formaldehyde-Free Durable Press Reagent for Cotton", *Text. Res. J.*, 52(2), 149(1982).
- 16) C. M. Welch, "Formaldehyde-Free Durable Press Finishing of Cotton", *Text. Chem. Color.*, 16(12), 265 (1984).
- 17) C. M. Welch and J. G. Danna, "Medium and High Temperature Catalysts for Formaldehyde-Free Durable Press Finishing by the Glyoxal-Glycol Process", *Text. Res. J.*, 57(6), 351(1987).
- 18) C. C. Chen, "Interaction of the Components of Mixed Catalysts", *Text. Res. J.*, 60(11), 669(1990)
- 19) K. O. Jang and K. Yeh, "The Effect of Silicone Softeners and Silane Coupling Agents on the Performance properties of Cotton Fabrics", *Text. Res. J.*, 63(10), 557-565 (1993)
- 20) M. S. Kim, S. J. Moon, T. J. Kang, and K. W. Oh, "A Study on the Dimensional Stability and Wrinkle Recovery of Worsted Wool Fabrics", *J. Korean Fiber Soc.*, 33(6), 505(1996)
- 21) H. Choi, M. Park, and K. Oh, "Nonformaldehyde Crease-Resistant Finishing of Silk with Glyoxal", '97 AATCC Book of papers, 507(1997)