

포름알데히드와 우레아로 처리한 면직물의 3수준 직교배열표에 의한 성능 분석

이방원·김형우·김찬영*·박병기

전북대학교 공과대학 섬유공학과
*삼양사 종합연구소
(1990. 2. 12 접수)

Physical Property Analysis by Table of Orthogonal Arrays of Three-level on the Cotton Fabrics Treated with Formaldehyde and Urea

Bang One Lee, Heung Woo Kim, Chan Young Kim* and Pyong Ki Pak

Department of Textile Engineering, Chong-Buk National University, Chong-ju 360-763, Korea

**Samyang Research Center*

(Received February 12, 1990)

Abstract—The cotton fabrics were treated with formaldehyde in the presence of zinc nitrate catalyst and urea. The effects of HCHO concentration, urea concentration, catalyst ratio, cure time and cure temperature on the physical properties of fabrics were studied. Cotton fabric finished with HCHO and urea had the lower tensile strength and tear strength than untreated one. These strength losses resulted from tighter oxymethylene crosslinks. The enhanced wrinkle recovery for fabric treated with formaldehyde in the presence of urea was indicative of the formation of urea-formaldehyde polymer. These experimental conditions were set up according to table of orthogonal arrays.

1. 서 론

본 연구는 면직물을 포름알데히드와 우레아로 처리하였을 때 포름알데히드와 우레아가 면직물에 미치는 영향을 조사하기 위하여 촉매, 열처리시간, 열처리온도 등의 조건을 변화시켜서 섬유의 물리적 성질이 어떻게 변화하는가를 알아보았다.

과거 면직물을 수지로 처리한 실험에 대한 중요한 보문을 살펴보면 1920년대 후반 Foulds, Marsh, Wood 등¹⁻³⁾이 산성촉매하에서 N-methylol 화합물로 처리했을 때 면직물의 방추성이 향상됨을 밝혀냈다. 포름알데히드로 면직물을 처리하면 포름알데히드와 셀룰로오스는 oxymethylene 또는 polyoxymethylene crosslink 를 형성하므로써 내구력과 표백도는 증가되고, 포름알

데히드의 유리기의 양은 감소시킨다고 하여 많은 관심을 끌었다. 강도나 마모저하가 short oxymethylene crosslink 때문이라는 이론이 인정되고 있으나 실험적으로는 증명하지 못했다. 또 다른 원인으로서는 열처리 중 셀룰로오스의 hydrolytic degradation 에 의해서 발생할 수도 있다고 설명하고 있다.

Frick 등⁴⁾은 1960년 면을 dimethylol urea, dimethylol ethyleneurea, formaldehyde로 처리한 연구에서 wrinkle recovery 가 증가하는 반면 breaking strength와 tearing strength는 감소하고 포름알데히드가 DMU나 DMEU보다 더 낮은 wrinkle recovery 를 갖는다고 발표했다.

실험계획을 이용한 실험은 Peterson^{5,6)}이 면과 DMDHEU(dimethyloldihydroxyethylene

urea)를 반응시켜 연구한 바 있으며 그 후 많은 실험이 이 연구방법에 따라 행해졌다.

1986년 Frick⁷⁾는 포름알데히드의 유리가 결합하여 셀룰로오스 내에 가교결합을 형성하는데, 이 가교결합에 의해 섬유의 물리적 성질이 변화하는 현상에 대해 실험적 연구를 행하였다.

이 보문을 보면 면섬유와 포름알데히드 유리가 결합하여 섬유상에 불균일한 가교결합 분포를 형성하였으며 라멜라간 가교결합에 의해 wrinkle recovery 등은 별다른 차이점을 나타내지 않았다.

수지처리는 일반적으로 pad-dry-cure 법^{6,8)}에 의해 실시되고 있으나 요즈음 wet-fixation,⁹⁾ vapor-phase grafting 같은 방법이 섬유의 성능을 개선하기 위해 실시되고 있다.⁹⁾

수지처리에 사용되는 촉매에는 Broensted 산성 촉매와 Lewis 산성촉매 등이 있으며 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$ 와 구연산(citric acid)의 혼합촉매 등도 응용되고 있다.¹⁰⁾

1984년 Elwood 등¹¹⁾은 Broensted 산성촉매인 hydroxysulfonic acid와 Lewis 산성촉매인 $Zn(NO_3)_2$, $MgCl_2$ 를 사용하여 양 촉매를 비교하므로써 Lewis 산 촉매의 우수한 탄성 보유성을 증명했다.

이상에서 고찰한 바와 같이 포름알데히드와 면섬유의 작용과 우레아 부가로 인하여 발생하는 섬유의 물리적 성질 변화에 대하여 많은 연구논문이 있는데 본 실험에서는 촉매로 $Zn(NO_3)_2$ 를 사용하고 포름알데히드, 우레아, 촉매, 열처리시간, 열처리온도간의 작용에 대한 효과 뿐만 아니라 열처리시간과 열처리온도에 따라서 섬유상에 결합하는 가교결합 형성도 검토하였다.

본 실험을 효율적으로 분석하기 위하여 통계적인 실험계획법을 이용하였다. 특히 5가지 인자와 각 인자마다 3수준에 의한 각 인자의 효과, 각 수준의 효과, 교호작용을 분석하기에 적합한 3수준 직교배열표를 이용하여 실험계획을 세우고 결과를 분석하였다.

2. 실험

2.1 시료

무게 0.14 kg/m²인 면직물을 발호, 정련, 표백

하여 사용하였다.

2.2 시약

본 실험에 사용한 시약은 다음과 같다.

디아스타제(친화화학약품(주)), 1급 시약 sodium hydroxide(동경화학공업(주)), 1급 시약 hydrogen peroxide 35%(Shinyo Pure Chem. Co., Ltd), 화학용 sodium silicate(화학약품(주)), 1급 시약 zinc nitrate[$(Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$](기시다화학(주)), 1급 시약 Triton-X-100(Shinyo Pure Chem. Co., Ltd), 1급 시약 urea[$(NH_2)_2CO$](Shinyo Pure Chem. Co., Ltd), 1급 시약 Formaldehyde solution 37%(Shinyo Pure Chem. Co., Ltd).

2.3 실험장치

pin frame : 110×25 cm 나무틀을 만들어 수지 처리한 면직물을 압핀으로 고정한 다음 열처리하는데 이용했다.

패딩 맵글 : 주철 로울러에 고무 코팅한 주문 제작품을 사용했다.

오븐 : 동양과학사제(일), 모델 2530

만능인장강도 시험기 : Instron 사제, 모델 1122 C

방추도 시험기 : Toyoseiki 사제, 모델 587841-B-8

2.4 처리인자와 수준의 결정

5가지 인자와 각 3수준은 Table 1과 같이 결정하였다.

Table 1. Processing variables and levels of variables

	1	2	3
Urea (%)	0	0.8	1.6
HCHO (%)	2	6	10
Catalyst ratio ^a	2.5	7.5	12.5
Cure time (min)	1	4	7
Cure temperature (°C)	100	140	180

^a Actual catalyst concentration, %, in pad bath equals the % HCHO × catalyst ratio, %; e.g., for a solution containing 6% HCHO and catalyst ratio of 2.5%, the catalyst concentration is 2.5% of the HCHO concentration or $6 \times 0.025 = 0.15\%$

실험순서를 랜덤화 한 다음, 각 순서에 기록된 수준을 택하여 면직물을 처리하고, 가공된 면직물의 물리적 성질을 측정하여 다음과 같이 분산분석(ANOVA) 하였다.

$$\begin{aligned}
 S_A &= S_{(1)} \\
 S_B &= S_{(2)} \\
 S_C &= S_{(5)} \\
 S_D &= S_{(14)} \\
 S_E &= S_{(27)} \\
 S_{A*B} &= S_{(3)} + S_{(4)} \\
 S_{A*C} &= S_{(6)} + S_{(7)} \\
 S_{A*D} &= S_{(15)} + S_{(16)} \\
 S_{A*E} &= S_{(26)} + S_{(28)} \\
 S_{B*C} &= S_{(8)} + S_{(11)} \\
 S_{B*D} &= S_{(17)} + S_{(20)} \\
 S_{B*E} &= S_{(24)} + S_{(30)} \\
 S_{C*D} &= S_{(23)} + S_{(32)} \\
 S_{C*E} &= S_{(18)} + S_{(36)} \\
 S_{D*E} &= S_{(9)} + S_{(40)} \\
 S_e &= S_T - (S_A + S_B + \dots + S_{D*E}) \\
 &= (\sum X_i^2 - CT) - (S_A + S_B + \dots + S_{D*E}) \\
 S_A &= 1/27 \{ (1 + \dots + 1)^2 + (2 + \dots + 2)^2 + \\
 &\quad (3 + \dots + 3)^2 \} - CT \\
 S_B &= 1/27 \{ (1 + \dots + 1)^2 + (2 + \dots + 2)^2 + (3 + \dots \\
 &\quad + 3)^2 \} - CT \dots \dots \dots \\
 S_{A*B} &= S_{(3)} + S_{(4)} = 1/27 \{ (1)^2 + (2)^2 + (3)^2 \} \\
 &\quad - CT + 1/27 \{ (1)^2 + (2)^2 + (3)^2 \} - CT \\
 &\quad \dots \dots \dots \\
 CT &= (\sum X_i)^2 / 81
 \end{aligned}$$

즉 상기식을 이용하여 물리적 성질 측정치의 제곱합을 구하고 분산분석표를 만들어 F 검정하였다.

2.6 수지처리

발효, 정련, 표백시킨 면직물에 HCHO, 우레아, 촉매, Zn(NO₃)₂ 수용액으로 패딩액을 이용하여 wet pickup 80%까지 패딩시킨 다음 pin frame에 고정시키고 오븐 속에서 pre drying을 거쳐, 열처리조건에 따라 curing해 주었다. 직교배열표에 있는 각 실험조건에 습윤제로 0.1%의 Triton X-100을 각각 첨가하였다. 각각의

padding bath 구성비와 처리조건은 Table 2에 따랐으며 가공된 샘플은 soaping, 수세하여 건조시켰다.

2.7 섬유 성능 측정

수지처리한 면직물은 다음과 같은 방법으로 인장강도, 인열강도, 방추도를 측정하여 데이터를 얻고 이 데이터를 분산분석에 이용했다.

인장강도 : KS K 0522 Ravel Strip Method

인열강도 : KS K 0536 Tongue Method

방추도 : KS K 0551 Cold Press Recovery

Method

인장강도와 인열강도 시험은 경사방향으로 측정하였으며 방추도는 4×1 cm 크기의 시료를 반으로 접은 후 500g의 추를 5분간 올려 놓았다가 수직인 금속판에 걸어 3분간 방치한 후 퍼지는 각을 측정하고 경사방향과 위사방향의 각을 합하여 방추도로 간주하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1-4는 미처리 직물의 물성을 기준 100으로

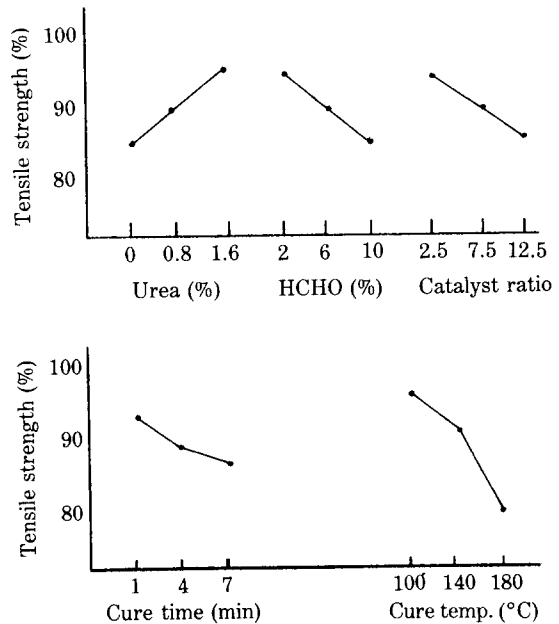


Fig. 1. Tensile strength (warp) of cotton fabrics as a function of 5 factors.

잡고 수지처리한 각 수준치를 상대적인 값으로 표시한 것이다.

Fig. 1에서 볼 수 있는 바와 같이 강력은 미처리면에 비해 감소되었고, 우레아의 농도가 증가함에 따라 강력손실율은 줄어들고 있음을 볼 수 있는데 각 수준을 비교해 보면 우레아가 1.6%일 때 면직물의 강력손실이 가장 작다는 것을 알 수 있다. 이것은 우레아와 포름알데히드의 가교결합이 산성축매하에서 직물과 포름알데히드를 반응시킬 때 발생하는 셀룰로오스의 degradation에 의해 강력이 감소했음을 알 수 있다.⁴⁾

Formaldehyde/urea/cellulose 계에서 생길 수 있는 구조는 다음 세가지로 분류할 수 있다. Oxymethylene crosslink, dimethylol urea crosslink, urea-formaldehyde polymer 침전물 등이다.⁸⁾

이 구조에서 조밀한 oxymethylene crosslink는 탄성을 증가시키고, dimethylol urea와 같은 장쇄의 가교결합은 강력저하를 완화시키 주는 것으로 알려져 있다.⁸⁾

포름알데히드의 농도 증가에 따라 셀룰로오스와 포름알데히드가 많은 oxymethylene crosslink를 형성하여 강력이 저하됨을 알 수 있다. 축매농도는 12.5%일 때 3수준 중 최소값을 나타냈는데 이는 축매가 포름알데히드와 반응시 셀룰로오스의 degradation을 촉진시켰음을 알 수 있다. 열처리 시간은 길수록 강력이 많이 저하되었는데 4분과 7분 사이에는 큰 차이를 나타내지 않는 것으로 보아 대부분의 가교결합은 4분 정도면 형성되는 것으로 나타났다.

Table 3은 실험결과에 대한 분산분석표를 작성

한 것으로 인장강도는 모든 인자에 대해 1% 유의수준으로 유의하고, B×E, C×E, D×E 교호작용도 1% 유의수준에서 유의한 것으로 보아 열처리온도와 포름알데히드 농도, 축매비율, 열처리시간 등과 상승작용이 있음을 알 수 있었다. 또 A×D, B×C 교호작용도 5% 유의수준에서 유의하게 나타나 우레아 농도와 열처리시간, 포름알데히드 농도와 축매비율 사이에도 상승작용이 있음을 알 수 있었다.

Fig. 2에서 신도는 감소되는 것이 원칙이나 본 실험에서는 미처리면과 비교해서 평균적으로 같은 수준을 나타냈고, 우레아 농도변화에 따라서는 감

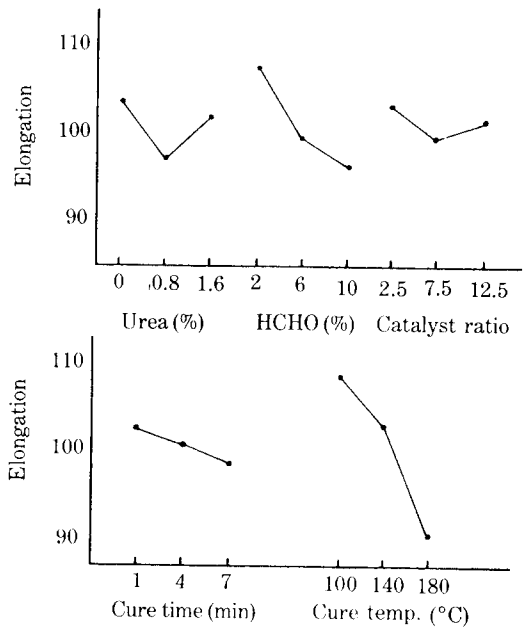


Fig. 2. Elongation (warp) of cotton fabrics as a function of 5 factors.

Table 3. ANOVA table on the finishing cotton cloth treated with formaldehyde in the presence of zinc nitrate catalyst and urea.

	A	B	C	D	E	A×B	A×C	A×D	A×E	B×C	B×D	B×E	C×D	C×E	D×E
Tensile Strength	9.4**	12.6	7.0**	11.4**	56.3**	1.1	0.5	3.8*	1.5	3.8*	1.4	4.5**	1.3	5.9**	9.9**
Elongation	0.1	1.5	2.1	0.0	9.6**	0.5	1.1	0.4	1.8	2.7*	0.2	0.1	1.3	1.4	2.2
Tearing Strength	3.1	6.4**	11.9**	7.7**	50.1**	0.8	2.2	0.6	25.4**	1.5	1.3	6.4**	13.9**	2.7*	6.4**
Wrinkle recovery	4.77*	3.66*	3.33*	1.48	8.72**	1.33	1.89	0.12	0.47	1.05	1.41	1.60	0.44	1.27	0.04

*: Significant at 5% level, **: Significant at 1% level, A: Urea concentration (%), B: Formaldehyde concentration (%), C: Catalyst ratio (%), D: Cure time (min), E: Cure temperature (°C)

소하였다가 상승하였는데 이것은 실험상의 오차로 보여지며, Table 3에서 볼 수 있는 바와 같이 열처리온도만이 매우 유의하다는 것을 알 수 있다.

Fig. 3에서 인열강도는 B, C, D, E의 인자에 1% 유의수준에서 유의하고 A×E, B×E, C×D, D×E 인자간에 교호작용이 있는 것으로 나타나 이들 인자간에 상승작용이 있음을 알 수 있었다. 열처리온도에 대해서는 모든 인자가 교호작용이 있는 것으로 나타났기 때문에 수지처리시 열처리온도는 매우 중요한 인자임을 알 수 있었다. 인열강도도 미처리면에 비해 감소했으며 특히 열처리온도 180°C에서는 큰 폭으로 떨어졌다. Fig. 3에 나타난 인열강도와 각 인자와의 관계는 강력과 거의 동일하였다.

Fig. 4에서 방추도는 미처리면에 비해 향상되었으며 열처리온도가 1% 유의수준에서 유의, A, B, C 인자도 5% 유의수준에서 유의, 교호작용은 유의하지 않았다. Fig. 4에서 우레아의 농도에 따른 변화를 보면 0.8%에서 증가했다가 다시 감소함을 볼 수 있는데 이것은 셀룰로오스와 우레아의 가교 결합이 불균일하게 분포되어 있거나 부분적인 셀

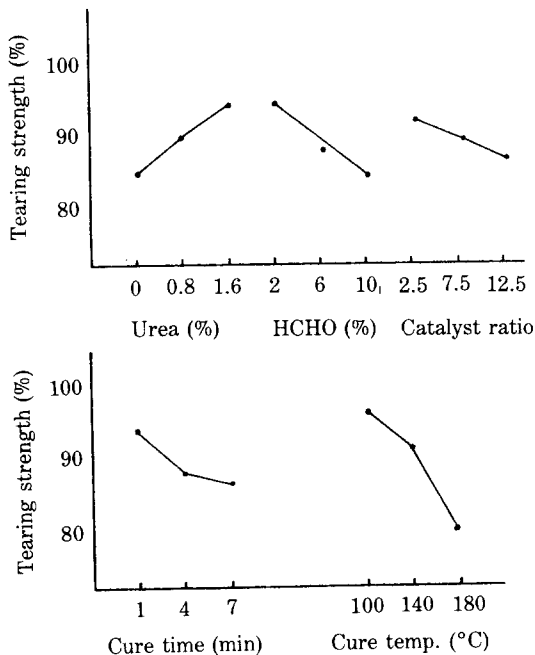


Fig. 3. Tearing strength (warp) of cotton fabrics as a function of 5 factors.

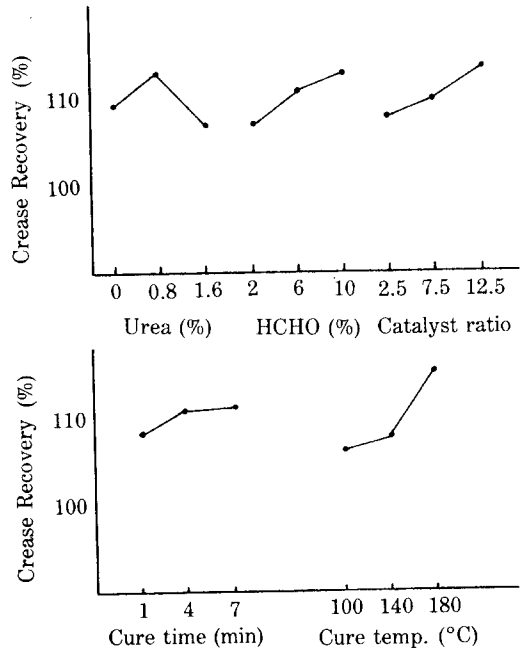


Fig. 4. Wrinkle recovery angles (W+F) of cotton fabrics as a function of 5 factors.

룰로오스의 degradation으로 인한 실험상의 오차에 기인한 것으로 판단된다.

이상에서 살펴본 바와 같이 열처리온도는 모든 인자(물리적 성질)에 유의하고, 특히 많은 인자와의 교호작용이 있는 것으로 볼 때 수지처리시 매우 중요한 역할을 한다고 판단할 수 있다. 또 우레아의 부가에 의해 강력손실율은 줄어들었으며 방추도는 향상시킬 수 있었다.

4. 결 론

면직물을 포름알데히드와 우레아로 처리하고 직교배열표에 의한 실험계획 및 결과분석에 의한 각 인자와 수준간 효과, 인자 사이의 상호작용을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Formaldehyde/Zn(NO₃)₂계의 부가물로서 우레아는 인장강도와 인열강도 저하를 완하시켜 주었으며 urea 0.8%에서 가장 우수한 물리적 성질을 나타냈다.

2. Formaldehyde/Zn(NO₃)₂계에서 방추도는 열처리온도가 높을 수록 증가하였으며 이것은

oxymethylene crosslink 결합에 의해 방추도가 향상되었다.

3. 열처리온도는 모든 인자와의 교호작용이 나타나는 것으로 볼 때 수지처리시 가교결합이나 셀룰로오스의 degradation 에 영향을 미치는 중요한 인자임을 알 수 있었다.

참고문헌

1. Elwood J. Gonzales and Stanley P. Rowland, *Text. Res. J.*, **54**, 157 (1984).
2. R.P. Foulds and J.T. Marsh, to Tootal Broadhurst Lee Co., Ltd., British Patent 304,900.
3. R.P. Foulds, J.T. Marsh and F.C. Wood, to Tootal Broadhurst Lee Co., Ltd., U.S. Patent 1,734,516.
4. Jr. J.G. Frick, B.A. Kottles Andrews and J. David Reid, *Text. Res. J.*, **30**, 495 (1960).
5. H. Peterson, *Melliand Textilber.* **61**(2), 174 (1980).
6. H. Peterson, *Melliand Textilber.* **61**(3), 274 (1980).
7. Jr. J.R. Frick, *Text. Res. J.*, **56**, 124 (1986).
8. Elwood J. Gonzales, Margaret A. Chmielewski, and Stanley P. Rowland, *Text. Res. J.*, **56**, 317 (1986).
9. R. Norman and S. Hollies, *Text. Res. J.*, **37**, 277 (1967).
10. S.N. Pandey and C.R. Raje, *Text. Res. J.*, **55**, 125 (1985).
11. Elwood J. Gonzales and Stanley P. Rowland, *Text. Res. J.*, **54**, 820 (1984).
12. 朴聖炫, 現代實驗計劃法, pp. 503-520, 大英社 (1987).