

수지처리된 비스코스 레이온 섬유의 흡습성에 관한 연구
— BET, GAB식에 의한 해석 —

이 미 식

서울여자대학교 자연과학대학 의류학과

A Study on the Water-Vapor Sorption of Resin Treated Viscose Rayon
— Characterization by the GAB and BET Equations —**Mee Sik Lee**Dept. of Clothing Science, College of Natural Science, Seoul Woman's University
(1989. 11.3 접수)**Abstract**

The water-vapor sorption isotherms of viscose rayon and of modified viscose rayon were studied to elucidate the change of sorptivity by the DMDHEU resin finish. To determine the sorption isotherms, moisture regains of the samples were measured at various humidities. The sorption isotherms were determined by the BET and GAB multilayer adsorption theories.

The adsorption isotherm of the starting rayon was Brunauer Type II while with increasing resin content those of the DMDHEU-treated rayon became progressively more like Type IV. The DMDHEU-treated samples appeared to be hydrophilic due to the hydrophilicity of DMDHEU although moisture regains at higher humidities markedly decreased because of an impediment in swelling by crosslinkings.

The W_m value and surface area of crosslinked samples increased with increasing resin content. VR-R-6 which was the most heavily crosslinked viscose rayon had the highest W_m and surface area values among all the samples. Relative sorption hysteresis was decreased as humidity increased for all samples. The untreated viscose rayon appeared to have a higher value than the DMDHEU-treated rayon.

I. 서 론

섬유의 흡습성은 그 섬유의 물리적 성질, 섬유공정 및 섬유의 피복성에 중요한 역할을 하기 때문에 수분과 섬유의 상호작용은 오랜 기간에 걸쳐 연구되어져 왔다. 섬유에 흡수된 수분의 양은 섬유의 화학구조, 결정도, 온

도, 습도 그리고 평형에 도달하는 과정 등에 의하여 달라진다. 주어진 습도 하에서 건조시료가 습도가 높아지는 상태에서 평형에 도달할 때의 수분율은 원래 습윤된 시료가 습도가 낮아지는 상태에서 평형에 도달할 때의 수분율과 차이가 있으며 일반적으로 전자가 그 값이 작다. 이러한 현상을 수분흡수이력(sorption hysteresis)이라고 한다. 수분흡수이력의 정도는 섬유의 종류, 측정

온도 그리고 시료가 보관되어진 상태에 의하여 변한다.

섬유의 수분흡수현상에 관한 이론은 여러 가지가 있는데 본 연구에서는 다분자층 흡착이론(multilayer adsorption theories)¹⁾을 적용하여 분석하였다.

Eq. 1은 BET(Brunauer, Emmett, and Teller) 방정식으로

$$\frac{W}{W_m} = \frac{Cp}{(1-p)(1-p+ Cp)} \quad (\text{Eq. 1})$$

W=증기압 p에서 흡수된 수분의 무게(g/g)

W_m=완전한 단분자층이 형성되었을 때의 수분의 무게(g/g)

C=BET 상수

이 식이 유도될 때 물의 응축열은 첫 물분자층을 제외한 다른 물분자층의 결합에너지와 같아 물분자의 증발과 흡착 메카니즘은 제1 물분자층을 제외한 다른 모든 층에서 같다고 가정하였다.

BET 방정식을 변형하면 Eq. 2가 된다.

$$\frac{1}{W} \frac{p}{1-p} = \frac{1}{CW_m} + \frac{(C-1)}{CW_m} p \quad (\text{Eq. 2})$$

회기분석을 행함으로써 이 직선의 기울기와 절편을 구하고 이 값으로부터 W_m과 C를 계산할 수 있다.

GAB(Guggenheim, Anderson, de Boer) 방정식²⁻⁴⁾은 BET 방정식의 연장으로 생각할 수 있으며 Eq. 3과 같다.

$$\frac{W}{W_m} = \frac{CKp}{(1-Kp)(1-Kp+CKp)} \quad (\text{Eq. 3})$$

K=GAB 상수

BET 방정식은 GAB 방정식에서 상수 K값이 1인 특이한 경우이다. 제1 물분자층 이외의 다른 물분자층의 성질이 모두 같다고 가정한 BET 방정식과는 달리 GAB 방정식에서는 물분자층의 성질이 층마다 다르다고 가정하여 이 모델에서는 물과 섬유에 상호작용하는 에너지가 2개의 파라미터(C, K)로 나타내어진다. GAB 방정식을 다른 형태로 쓰면 Eq. 4와 같다.

$$\frac{p}{W} = \frac{1}{W_m CK} + \frac{1-2/C}{W_m} p + \frac{(1/C-1)K}{W_m} p^2 \quad (\text{Eq. 4})$$

여기에서 p/W를 종속변수로 하고 p를 독립변수로 하여 이차회귀분석을 행함으로써 W_m, C, 그리고 K의 값을 계산할 수 있다.

섬유와 수분과의 관계를 좀 더 잘 이해하기 위하여 섬유포화점(fiber saturation point:FSP)를 측정하였는

데 몇 가지의 측정 방법중 본 연구에서는 원심분리법을 사용하였으며 이 값을 100%에서의 수분율로 가정하여 사용하였다⁵⁾.

본 연구에서는 수지처리에 의한 비스코스 레이온의 흡습성의 변화를 연구하기 위하여 이들의 수분율을 측정하여 BET 방정식과 GAB 방정식으로 분석하고 두 방정식에 의한 해석을 비교 검토하였다.

II. 실험

1. 시 료

시료로는 광택이 있는 비스코스 레이온 필라멘트사(150/42/3.00 S, North American Rayon 사)를 사용하였다.

2. 수지 및 시약

1) 수 지 : Dimethyloldihydroxyethyleneurea (DMDHEU, 상품명 : Hylite LF, National Starch and Chemical 사)

2) 습윤제 : Tergitol NP-10 (Union Carbide 사)

3) 촉매 : 염화마그네슘

기타 시약은 시약 1급을 사용하였다.

3. 수지처리

1) 정 련

비스코스 레이온을 Soxhlet 추출기에서 유기용매 가용분을 methylene chloride로 추출한 다음 다시 methanol로 추출하였다. 이때 유기용매를 각각 여섯번씩 싸이폰시켰다. 정련된 시료는 21°C, 65% RH에 보관하여 사용하였다.

2) 수지처리

약 6-8.5g의 비스코스 레이온을 나일론 망사에 균일하게 펼친 후 그 위에 다시 망사를 덮어 폴리에스테르 실로 시침질하여 고정시켰다. 이 레이온 시료를 DMDHEU 7-42g, Tergitol, 0.1%, MgCl₂는 DMDHEU 무게의 0.35배 넣은 pad bath(liquor ratio 100 : 1)에 담근 후, 켈린더 로울러를 사용하여 2dips-2nips로 wet-pick-up이 약 100% 되도록 조절하였다. 이 시료를 상온에서 24시간 건조시킨 후 160°C에서 3분간 열처리하였다. 미반응의 수지를 제거하기 위하여 1% sodium carbonate 수용액으로 씻어준 후 증류수로 헹구어 주고

Table 1. Characteristics of Viscose Rayon and Crosslinked Samples

Treatment	Sample Code	DMDHEU in Pad Bath (%)	Formaldehyde Content (g/100g)	Nitrogen Content (g/100g)	Resin Content (g/100g)
None	VR-O	—	—	—	—
DMDHEU	VR-R-1	0.93	0.25	0.12	0.61
DMDHEU	VR-R-2	1.86	0.45	0.25	1.25
DMDHEU	VR-R-5	7.00	1.62	1.12	5.40
DMDHEU	VR-R-6	9.00	1.88	1.49	7.05

50°C에서 4시간 동안 건조시킨 후 21°C, 65% RH에 보 관하여 사용하였다.

3) 수분을 측정

등온흡습곡선(sorption isotherm)은 Finnimore와 Wortmann⁶⁾이 제시한 측정 방법을 기본으로 포화 염용액과 희석된 황산용액으로 습도를 조절하며 21°C에서 측정하였다. 모든 시료의 수분율은 시료를 P₂O₅ 상에서 건조시킴으로 측정하기 시작하였다.

4) FSP 측정

FSP는 젖은 시료를 2500 rpm의 원심분리기(International Clinical Centrifuge Model CL)로 30분간 탈수한 후 섬유가 함유하고 있는 수분의 양으로 계산하였다⁷⁾.

5) 수지함량분석

수지처리된 비스코스 레이온의 수지함량은 Formaldehyde와 질소함량을 바탕으로 계산하였다⁸⁾.

Formaldehyde 함량은 Roff⁹⁾가 기술한 방법인 Chromotropic acid 법으로 질소 함량은 키타법으로 측정하였다.

DMDHEU로 처리된 비스코스 레이온의 화학구조는 Fig. 1과 같고 처리된 비스코스 레이온 100 g 중의 수지량은 다음과 같이 계산하였다.

$$\text{총수지량 (g/100 g)} = \%N \times \frac{116}{28} + \%CH_2O \times \frac{14}{30}$$

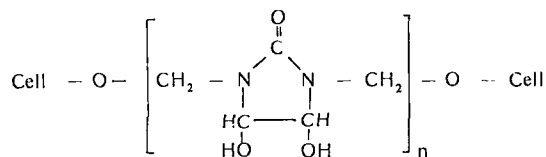


Fig. 1. Chemical structure of DMDHEU treated viscose rayon.

III. 결과 및 고찰

1. 수지처리 시료 분석

수지처리된 시료의 분석 결과는 Table 1과 같다.

수지의 양이 증가할수록 시료의 formaldehyde 함량과 질소 함량이 증가하여 결과적으로 총 수지량이 많아짐을 알 수 있다.

2. 등온흡습곡선

1) 등온흡습곡선의 형태

시료의 수분율은 상대습도 0% 부터 97.4%범위에서 측정하였고 100%에서의 수분율은 수분함유치(water retention value: WRV)로 대체하였다. 이 값은 실험적으로 FSP 값으로 사용되어진다⁷⁾. 등온흡습곡선은 GAB 식으로 계산되어진 값으로 연결하였으며 Fig. 2에서 보여지는 것처럼 이분치(곡선)와 실험치(○, ●)가 잘 일치한다.

비스코스 레이온의 등온흡습곡선은 Brunauer의 Type II인 반면 수지처리된 비스코스 레이온은 수지량이 증가할수록 Type IV 형태로 변하는 것을 알 수 있다. 왜냐하면 97.4%와 100% 사이에서의 수분율이 수지처리된 비스코스 레이온의 경우 급격히 변화하지 않기 때문이다(Table 2).

2) BET와 GAB식의 비교

BET식은 텍스타일 연구에서 섬유와 수분과의 관계를 분석하기 위하여 일반적으로 사용되어지는 모델로써 상대습도 40-50%정도까지 실험치와 일치한다. GAB식은 최근 식품 및 제약연구에서 사용되어지고 있는데 약 90%의 상대습도까지 실험치와 잘 일치하는 것으로 알려져 있다¹⁰⁻¹²⁾.

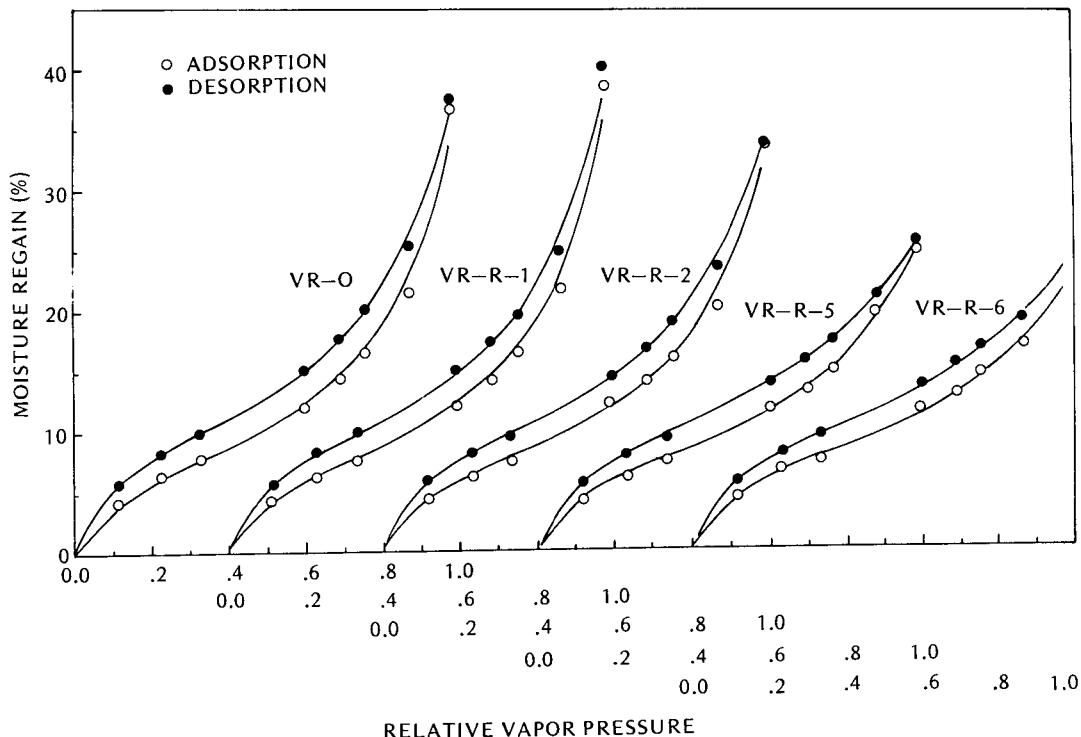


Fig. 2. Sorption isotherms of viscose rayon and crosslinked viscose rayon

○, ● : experimental data point
 — : theoretical curve by GAB

Table 2. Moisture regain (MR) at 97.4% RH and fiber saturation point (FSP)^a at 21°C of viscose rayon samples

Sample	MR (%)		FSP (%)
	Adsorption	Desorption	
VR-O	33.60	36.01	80.30
VR-R-1	35.71	37.51	60.06
VR-R-2	32.10	34.02	48.90
VR-R-5	25.46	26.19	33.63
VR-R-6	21.73	23.73	31.44

^a FSP is equivalent to MR at approximately 100% RH.

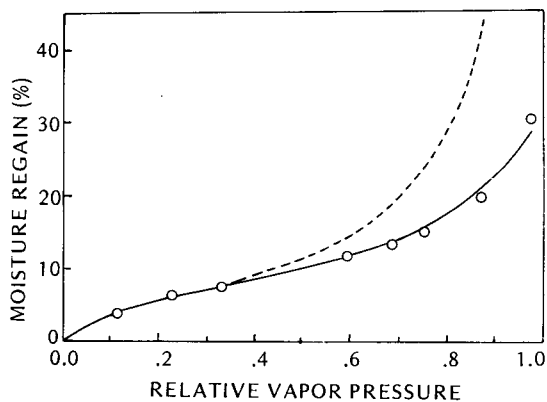


Fig. 3. Fit of experimental adsorption isotherm data for viscose rayon to curves derived by BET and GAB equations

○ : experimental data point
 — : theoretical curve by GAB
 - - : theoretical curve by BET

Fig. 3은 비스코스 레이온의 등온흡습곡선을 GAB식과 BET식으로 연결한 것이다. GAB식은 상대습도 90% 정도까지 이론치와 실험치가 잘 일치하는 반면 BET식은 약 50% 이상에서는 이론치와 실험치에 큰 차이가 생긴다. 그러므로 GAB 식을 이용하면 높은 습도까지 비교적 정확한 수분율을 예측할 수 있다. GAB 식

Table 3. Parameters calculated by the GAB theory

Sample	C	K	W _m (g/100g)	RH (%) at W _m	Surface Area (m ² /g)
VR-O	16.5	0.83	6.53	24	323
VR-R-1	14.1	0.85	6.34	25	314
VR-R-2	15.2	0.82	6.57	25	325
VR-R-5	14.1	0.75	7.04	28	348
VR-R-6	14.2	0.69	7.37	30	365

Table 4. Parameters calculated by the BET theory

Sample	C	W _m (g/100g)	RH (%) at W _m	Surface Area (m ² /g)
VR-O	13.6	6.17	21	305
VR-R-1	12.1	5.96	22	295
VR-R-2	16.3	5.79	20	287
VR-R-5	16.0	5.84	20	289
VR-R-6	18.3	5.68	19	281

이 섬유와 수분과의 관계에서 사용되어진 예가 없었기 때문에 Table 3과 4에 GAB 식과 BET 식에 의하여 산출된 몇가지 값을 나타내었다. GAB W_m값과 표면적은 BET 식에 의하여 계산된 값보다 약간 크게 나타났다.

표면적은 물 환분자가 차지하는 면적인 14.8×10⁻¹⁶ cm²를 사용하여 계산하였다¹³⁾. Table 3과 4를 비교하여 보면 W_m이 형성되는 상대습도는 GAB 식에 의한 값이 더 높게 나타났다. BET 식보다 GAB 식에 의한 값이 높은 습도까지 실험치와 잘 일치하므로 이 부분의 나머지 부분에서는 GAB 식에 의한 값만을 사용하였다.

3) 수지량에 따른 흡습성의 변화

수지량이 증가함에 따라 W_m과 표면적의 값이 증가하여 (Table 3) 수지량이 가장 많은 VR-R-6은 가장 큰 W_m값을 나타내었다. DMDHEU는 수분을 흡수할 수 있는 4개의 hydroxyl group과 1개의 carbonyl group, 2개의 질소를 가지고 있는 친수성의 수지이다 (Fig. 4). 그러므로 비스코스 레이온에 DMDHEU로 가

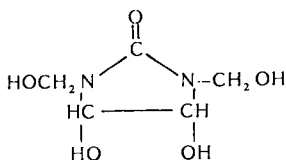


Fig. 4. Chemical structure of DMDHEU

교를 형성한 후 hydroxyl group의 수는 가교형성 전 레이온이 가지고 있던 수와 변화가 없지만 물분자와 수소 결합이 가능한 1개의 carbonyl group과 2개의 질소가 도입되었으므로 친수성의 성질이 유지될 수 있다. 단분자층이 형성되는 낮은 습도에서는 물의 흡수가 특정한 위치에서만 일어나므로 가교는 증가하여도 W_m과 표면적이 증가하는 것으로 여겨진다. 그러나 습도가 증가함에 따라 가교가 형성된 비스코스 레이온의 수분율은 미처리 비스코스 레이온보다 낮아졌다. 이것은 DMDHEU에 의해 형성된 가교가 레이온의 팽윤을 막아 결과적으로 물분자가 들어갈 빈 공간을 감소시키기 때문일 것으로 생각된다.

이후 높은 습도에서는 물분자가 섬유내의 모세관에 응축될 것으로 기대되는데 DMDHEU 가교는 모세관이 열리는 것을 방해할 것이다. WRV는 셀룰로오즈 섬유에서 가교형성의 정도를 나타내는 척도로 쓰인다¹⁴⁾. Fig. 5는 가교형성의 정도와 WRV와의 관계를 나타낸 것으로 수지량이 증가할수록 WRV는 감소하는데 이는 비스코스 레이온에 가교가 형성되었음을 증명하는 것이다. 수지량이 증가할수록 가교형성의 정도가 커질 것이고 결과적으로 팽윤이 어려워져 WRV가 낮아지는 것으로 여겨진다.

4) 수분흡수이력

Fig. 2에서 보여지는 것처럼 모든 시료에서 수분흡수이력 현상이 나타났다. Fig. 6에는 상대적인 수분흡수이력 (Relative Sorption Hysteresis: RSH)을 나타내었는데 RSH는 습도가 증가할수록 감소하는 경향을 보였다. 이는 여러 재생 섬유소 섬유로 실험한 Jeffries¹⁵⁾의

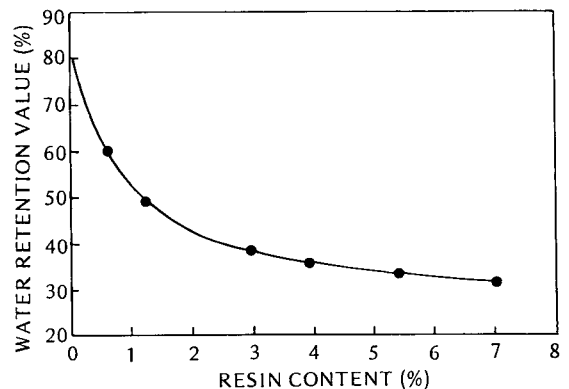


Fig. 5. WRV of samples as a function of resin content

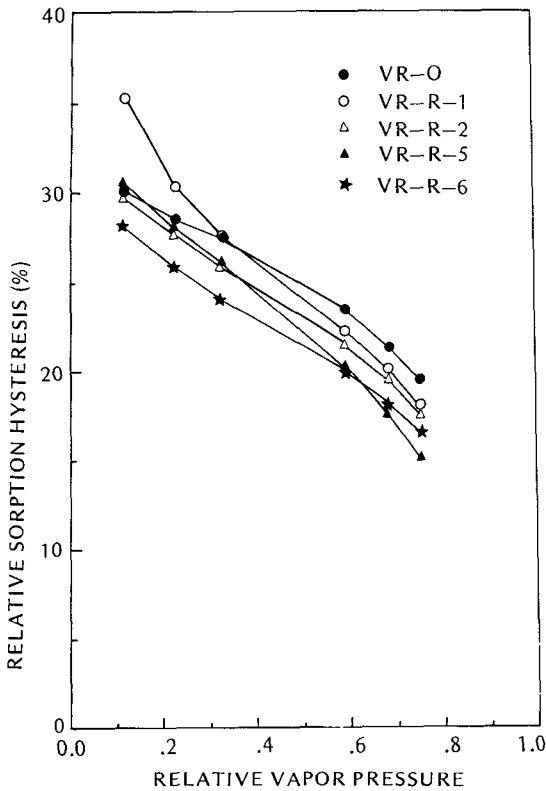


Fig. 6. Relative sorption hysteresis of crosslinked samples

보고와 비슷한 결과이다. 주어진 습도에서 RSH는 다음과 같이 정의된다.

$$RSH(\%) = \frac{\text{Desorption Regain} - \text{Adsorption Regain}}{\text{Adsorption Regain}} \times 100$$

상대증기압 0.3 이하에서의 VR-R-1만을 제외하고는 대체적으로 수지처리된 비스코스 레이온은 처리 전보다 이력의 크기가 감소하였다.

수분흡수이력 현상이 왜 일어나는가에 대하여는 여러 사람에게 의해 연구되어지고 있으나 아직 완전히 규명이 되어지지 않은 상태이다. 이 현상을 설명하는 중요한 세 가지 이론은 Urquhart¹⁶⁾이 주장한 분자구조적 설명, Morton 등¹⁷⁾에 의한 모세관 현상으로서의 설명, Barkas¹⁷⁾가 주장한 기계적 이력 (mechanical hysteresis) 를 이용한 설명이다. 수지처리된 비스코스 레이온의 수분흡수이력이 수지량이 증가함에 따라 대체적으로 감소하는 현상에 대한 정량적인 분석과 그에 대한 해석은

Barkas가 주장한 기계적 이력 현상으로 설명될 수 있으며 이에 대한 연구가 진행중에 있다.

IV. 결 론

수지처리된 비스코스 레이온 섬유의 흡습성 변화를 고찰하기 위하여 DMDHEU의 양을 변화시켜 처리한 후 0%에서 97.4% 사이에서 수분율을 측정하였다. 100%에서의 수분율은 FSP로 사용되어지는 WRV로 대치하였다. 측정된 수분율을 BET 및 GAB 식으로 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 미처리 비스코스 레이온의 등온흡습곡선의 형태는 Brunauer의 Type II인 반면 수지처리된 비스코스 레이온은 수지의 양이 증가할수록 Type IV의 형태를 나타내었다.

2) BET 식은 습도 50% 정도까지 실험치와 일치한 반면 GAB 식은 약 90% 정도까지 일치하여 GAB 식을 이용하면 높은 습도까지 비교적 정확한 수분율을 예측할 수 있다.

3) GAB 식에 의한 W_m 및 표면적은 BET 식에 의하여 계산된 값보다 크게 나타났다.

4) DMDHEU 수지의 친수성에 의해 DMDHEU 처리된 비스코스 레이온의 W_m 및 표면적은 수지의 양이 많아질수록 증가하였다. 그러나 습도가 높아질수록 가교에 의하여 팽윤이 저지되어 수분율이 미처리 비스코스 레이온에 비하여 많이 감소하였다.

5) 모든 시료에서 수분흡수이력 현상이 나타났으며 습도가 증가할수록 RSH가 감소하는 경향을 보였고 수지처리된 비스코스 레이온의 수분흡수이력 현상은 처리 전보다 감소하였다.

참 고 문 헌

- 1) Zeronizn, S.H., "Intercrystalline Swelling of Cellulose", *Cellulose Chemistry and Its Applications* (T.P. Nevell and S.H. Zeronian, Eds.), Ellis Horwood, Chichester and Halstead Press, NY, 1985.
- 2) Anderson, R.B., "Modifications of the Brunauer, Emmett and Teller Equation", *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 686(1946).
- 3) de Boer, J.H., *The Dynamical Character of Adsorption*, 2nd Ed., Clarendon Press, Oxford, 1968.

- 4) Guggenheim, E.A., *Application of Statistical Mechanics*, Clarendon Press Oxfore, 1968.
- 5) Zeronian, S.H., "Analysis of the Interaction between Water and Textiles", *Analytical Methods for a Textile Laboratory* (J.W. Weaver Ed.), 3rd Ed., AATCC, NC, 1984.
- 6) Finnimore, E.D. and Wortmann, F.J., "A Rapid Method for Determining the Sorption Characteristics of Textile Materials", *Textile Res. J.*, **50**, 659(1980).
- 7) Scallan, A.M. and Carles, J.E., "Correlation of the Water Retention Value with the Fiber Saturation Point", *Svensk Papperstidn*, **75**, 699(1972).
- 8) Frick, J.G., Jr., Andrews, B.A.K., and Reid, J.D., "Effects of Cross Linkage in Wrinkle-Resistant Cotton Fabrics", *Textile Res. J.*, **30**, 495(1960)
- 9) Roff, W.J., "The Determination of the Formaldehyde Yield of Cellulose Textiles Treated with Formaldehyde, Urea-Formaldehyde, or Melamine-Formaldehyde", *J. Text. Inst.*, **47**, T309(1956).
- 10) Van den Berg, C., "Development of BET-Like Models for Sorption of Water on Foods, Theory and Relevance", *Properties of Water in Foods* (D. Simatos and J.L. Multon, Eds.), Martinus Nijhoff, Dordrecht, 1985.
- 11) Zografi, G. and Kontny, M.J., "The Interactions of Water with Cellulose-and Starch-Derived Pharmaceutical Excipients", *Pharmaceutical Research*, **3**, 187(1986).
- 12) Zografi, G., Kontny, M.J., Yang, A.Y.S., and Brenner, G.S., "Surface Area and Water Vapor Sorption of Microcrystalline Cellulose", *Int. J. Pharm.*, **18**, 99(1984).
- 13) Stamm, A.J., *Wood and Cellulose Science*, Ronald Press, NY, 1964.
- 14) ASTM D 2402-69, *Annual Book of ASTM Standard: Part 33*, American Society For Testing and Materials, Philadelphia, 1977.
- 15) Jeffries, R., "The Sorption of Water by Cellulose and Eight Other Textile Polymers, Part I. The Sorption of Water by Celluloses below 100°C", *J. Text. Inst.*, **51**, T339(1960).
- 16) Urquhart, A.R., "The Mechanism of the Adsorption of Water by Cotton", *J. Text. Inst.*, **20**, T125(1929).
- 17) Morton, W.E. and Hearl, J.W.S., *Physical Properties of Textile Fibers*, 2nd ed., Textile Institute, Heinemann, London, 1975.
- 18) Barkas, W.W., "Wood Water Relationships, VII. Swelling Pressure and Sorption Hysteresis in Gel", *Trans, Faraday Soc.*, **38**, 194(1942).