

〈연구논문(기술)〉

## 비포름알데하이드계 수지 가공제 처리한 레이온직물의 물리화학적 특성 변화와 최적 처리 조건에 관한 연구

김한기<sup>†</sup> · 윤남식 · 허만우<sup>1</sup> · 전성기<sup>2</sup>

경북대학교 섬유시스템공학과, <sup>1</sup>경일대학교, <sup>2</sup>DYETEC연구원

### Physicochemical Properties of Non-Formaldehyde Resin Finished Rayon Fabric and Their Optimal Treatment Condition

Han-Gi Kim<sup>†</sup>, Nam-Sik Yoon, Man-Woo Huh<sup>1</sup> and Sung-Ki Jeon<sup>2</sup>

Department of Textile System Engineering, Kyungpook National University, Daegu, Korea

<sup>1</sup>Kyungil University, Gyeongsan, Korea

<sup>2</sup>Korea Dyeing & Finishing Technology Institute, Daegu, Korea

(Received: August 27, 2012 / Revised: September 17, 2012 / Accepted: September 21, 2012)

**Abstract:** Rayon fabrics were treated with some commercial non-formaldehyde and low-formaldehyde resins, and then their effect on the physicochemical properties of fabrics, including formaldehyde release, tear strength, shrinkage, and wrinkle recovery, were investigated respectively. Rayons treated with non-formaldehyde resin, little formaldehyde release was observed. Considering other factors, the optimal concentration of non-formaldehyde resin was shown to be 11-13%, and curing temperature was 170~175°C. In case of low-formaldehyde type, 9-11% resin concentration and curing temperature of 170~180°C were recommended for optimal finishing condition. The choice and combination of resins and catalysts were also important factors, and preliminary considerations before resin-finishing of rayon are also important to get much better results.

**Keywords:** non-formaldehyde resin, low-formaldehyde resin, formaldehyde release, tear strength, shrinkage, wrinkle recovery, DP finishing

## 1. 서 론

각종 인조섬유의 탄생과 응용으로 인해 이제 의류용과 산업용 소재의 분류에 대한 일률적인 한정도 쉽지 않은 요즘을 대표적인 재생 셀룰로오스 섬유인 비스코스 레이온은 면의 특성을 가장 많이 갖고 있는 쾌적 소재로서 우수한 친수성(흡습성, 흡수성, 보수성)과 특유의 유연성, 부드러운 우아함, 풍부한 드레이프성 및 깊은 색감으로 인해 지금까지 의류용 인조섬유의 선구자적 역할을 꾸준히 지키고 있다고 본다. 그러나 세탁 후의 수축과 구김 및 습윤강력의 저하 등은 그동안 비스코스 레이온 직물의 최대 단점으로 지적 되어 왔고 이러한 수축과 구김 문제의 해결을 위하여 방축 및 방추가공에 대

한 꾸준한 연구와 노력으로 해결 방안은 찾았으나 현장 생산에 있어서 완전한 적용까지는 아직도 많은 해결 과제를 안고 있는 것으로 보인다.

비스코스 레이온과 같이 셀룰로오스계 섬유의 분자들은 수소결합으로 연결되어 있어서 외력이 가해지면 분자들이 서로 미끄러져 셀룰로오스의 OH기가 새로운 위치에서 수소결합을 이루게 되어 형태안정성이 나쁘게 된다. 특히 비스코스 레이온 섬유는 면섬유에 비해 중합도와 결정화도가 작고 배향성이 낮아서 실이나 직물인 경우 물을 흡수하면 미세간격으로 물분자가 들어가 간극이 확대되어 부피를 증가 시키나, 건조되면 수축이 발생되며 방적, 제직 중에 받게 된 장력으로 인하여 그 수축 정도는 더욱 크게 된다고 알려져 있다<sup>1)</sup>. 이러한 문제점들을 해결하기 위하여 면섬유와 같이 산포라이징 등의 물리적인 가공 방법을 처리 하였으나 저밀도의 비

<sup>†</sup>Corresponding author: Han-Gi Kim (dynkim@previewin.com)

Tel.: +82-53-560-6507 Fax.: +82-53-560-6505

©2012 KSDF 1229-0033/2012-09/221-231

스코스 레이온 직물은 고밀도 직물과는 달리 섬유 마찰력이 작아 물리적인 방법에 의한 방축가공<sup>1)</sup>은 잘되지 않으며 면직물의 DP(Durable Press)가공에 사용된 셀룰로오스 반응형 수지를 이용한 방축가공을 한 경우에 방축성과 방추성을 얻을 수 있다고 보고하고 있다<sup>2,4)</sup>.

이들 DP 가공은 금속염 촉매와 산촉매 하에서 주로 포름알데하이드를 기본 물질로 한 N-메틸올(N-methylol)계 수지와 셀룰로오스 수산기 간에 가교 결합을 형성시켜 방축성과 방추성을 부여하는 DP 가공<sup>5-8)</sup>이 상업적으로 가장 널리 이용되어 왔으나 포름알데하이드의 방출로 인하여 인체의 유해성이 확인됨에 따라 각종 규정과 환경 정책을 통하여 최소량의 포름알데하이드 잔류의 요구와 함께 포름알데하이드 방출 제품에 대한 엄격한 규제가 진행되고 있는 상황이다<sup>9-12)</sup>.

섬유가공 생산 현장에서 DP 가공에 주로 적용되는 포름알데하이드의 발생 최소화 방법에는 가수분해 안정성이 크며 유리 포름알데하이드가 적은 수지를 사용하는 방법, 수지 가공액에 포름알데하이드 포착제를 쓰는 방법, 적절한 수지와 촉매를 선정하여 큐어링을 잘하는 방법, 가공 공장내나 큐어링기의 환기를 충분히 하는 방법 등이 있으며 이들 중에서 포름알데하이드 포착제를 가공제에 첨가하는 방법과 수지 가공 후 수세를 하는 방법, 최소량의 포름알데하이드의 잔류를 위한 저포름알데하이드(low-formaldehyde) 타입의 수지를 사용하는 방법과 포름알데하이드히드를 유리시키지 않으면서 고품질과 높은 안정성을 부여하여 DP 성능을 향상시키기 위한 비포름알데하이드(non-formaldehyde) 타입의 DP가공제가 주로 사용되고 있는 것으로 알려져 있다<sup>13-15)</sup>. 그러나 이러한 DP 가공은 고가와 낮은 실용성 및 폐수로 인한 환경 문제 발생 등의 문제점을 안고 있어 저변 확대는 되지 못하고 있는 실정이다<sup>16-19)</sup>.

특히 현재 현장에서 적용 중인 비포름알데하이드 타입의 수지는 고가인데 비하여 가공 작업시 최적 조건의 선정 미흡으로 인해 충분한 기능성 효과를 발휘하지 못하고 있고 이로 인한 수지 사용량의 증가는 원가상승으로 이어져 비포름알데하이드 수지 가공제의 현장 적용의 확대에 있어서 주요 문제점으로 지적되어 왔다. 그러나 문제 해결을 위한 연구 노력은 점점 줄어들고 있는 실정인어서 비스코스 레이온 직물의 친환경 제품 생산과 고부가가치

화의 확대에 저해 요소가 되고 있는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 이러한 비스코스 레이온 직물의 DP 가공시 비포름알데하이드 수지 가공의 현장 적용 안정화와 경제성 제고를 위하여 일반적으로 현장에서 주로 사용 중인 셀룰로오스 반응형 수지 중에서 methyol기를 포함하지 않고 포름알데하이드 방출이 일어나지 않도록 만들어진 비포름알데하이드 타입의 dimethyldihydroxyethylene urea(DMeDHEU) 수지와, methyl alcohol로 ether화 되는 methyol 반응기를 저반응성의 methoxy methyl기로 변형하여 낮은 수준의 포름알데하이드가 방출되도록 만들어진 저포름알데하이드 타입의 dimethyloldihydroxyethylene urea(DMDHEU) 수지의 두 타입별 수지들을 각각 선정하고, 유연제와 함께 최대한 현장 처방에 가까운 조건으로 레이온 직물에 수지가공 한 후, 각 처리 조건에 따라 수지 농도와 큐어링 온도가 포름알데하이드 유리량, 인열강도, 수축률 및 방추성에 미치는 영향을 검토 하였다. 또한 이들 결과를 토대로 비포름알데하이드 타입과 저포름알데하이드 타입의 수지가공 시 각각의 작업 조건에서 경제적 최적 처리 조건에 대하여 알아보았다.

## 2. 실험

### 2.1 시료

경사 Ne30's, 위사 Ne30's, 경사 생지밀도 68올/2.54cm, 위사 밀도 68올/2.54cm, 중량 132g/m<sup>2</sup> 생지를 호발, 정련, 표백한 비스코스 레이온 평직물을 시료로 사용 하였다.

### 2.2 가공제 및 시약

가공용 수지는 전보<sup>20)</sup>와 동일하게 셀룰로오스 반응성 수지 중에서 비포름알데하이드 타입의 DMeDHEU 수지(A1: Clariant Arkofix NZF, 45% solution, pH 7.15±0.5, A2: BASF Fixapret NF, 45% solution, pH 7.44±0.5, A3: Henkel Stabitex ZF, 45% solution, pH 7.67±0.5)와 저포름알데하이드 타입의 DMDHEU 수지(B1: Clariant Arkofix NDF, 45% solution, pH 4.89±0.5, B2: BASF Fixapret CL, 45% solution, pH 4.74±0.5, B3: BASF Fixapret ECO, 45% solution, pH 4.70±0.5)를 사용 하였다. 촉매로는 비포름알데하이드 수지용 촉매(a1: Clariant Catalyst-NKD, 주성분 MgCl<sub>2</sub>, 비중 1.24g/cm<sup>3</sup>, pH 3.56±0.5, a2: BASF

Condensol N, 주성분  $MgCl_2$ , 비중  $1.23g/cm^3$ , pH 3.38  $\pm 0.5$ , a3: Henkel Stabitex-CAT, 주성분  $Zn(NO_3)_2$ , 비중  $1.60g/cm^3$ , pH  $3.19 \pm 0.5$ 와 저포름알데하이드 수지용 촉매(b1: Clariant Catalyst-NKS, 주성분  $MgCl_2$ , 비중  $1.24g/cm^3$ , pH  $3.50 \pm 0.5$ , b2: BASF Condensol FB, 주성분  $MgCl_2$ , 비중  $1.23g/cm^3$ , pH  $3.90 \pm 0.5$ )를 사용하였다. 유연제는 현장에서 주로 사용중인 지방산계와 실리콘계의 유연제를 각각 사용하였으며, 시약은 시판중인 1급을 그대로 사용하였다.

## 2.3 실험 방법

### 2.3.1 수지액 조제

경사와 위사 각각 레이온 30's로 제직되고 전처리된 100% 레이온 직물에 대해 3, 5, 7, 9, 11, 13%의 수지 농도로 처리하였으며, 촉매량은 수지 사용량의 30%를 사용하였다. 또한 유연제 처방은 현장조건과 유사하게 각각의 수지 처방에 대하여 지방산 유연제는 40g/L, 실리콘 유연제는 30g/L로 각각 동일하게 적용하였다.

### 2.3.2 가공 처리 조건

전처리된 레이온직물의 시료를  $35cm \times 25cm$ 로 자른 후 패딩 맵글(Swiss, Mathis Co.제, 2 Bowl Vertical Lab. Padder)을 사용하여 각각의 제조한 수지액으로 처리하였고, 이때 wet pick-up율이  $85 \pm 3\%$ 가 되게 하였으며, 처리한 원단을 큐어링(Swiss, Mathis Co.제, Laboratory Dyeing and Curing Apparatus)에서  $120^\circ C$ 에서 1분간 pre-dry 하였다. 수지별 농도 변화에 따른 비교 실험에서는 가공 온도와 큐어링 시간을  $170^\circ C$ 에서 1분간으로 동일하게 적용하였으며, 수지별 온도 변화에 따른 비교 시험에서는 수지농도를 11%로 동일하게 적용하고 큐어링 온도가 140, 150,  $160^\circ C$ 에서는 3분간, 170, 180,  $190^\circ C$ 는 50초간 각각의 온도에서 처리하였다. 이때 건조시 수축 현상으로 인한 오차를 줄이기 위해 Padding한 직물의 위사 방향은 열처리기의 Pin 프레임에 걸어서 일정 길이로 고정시켜 처리하였다.

## 2.4 물성 시험<sup>20)</sup>

### 2.4.1 포름알데하이드 유리량

수지 가공된 각각의 시료는 즉시 폴리백에 별도 밀봉하여 공기 및 원단 상호간의 접촉에 의한 오차

를 최소화 하였으며 포름알데하이드의 정량 실험은 KS K 0611-B(Acetylaceton) 법에 의하여 시험 하였다.

### 2.4.2 인열강도

인열강도는 KS K 0536(Single Torque)법에 의하여 인스트론(Instron, Instron Co.)을 사용하여 측정하였다.

### 2.4.3 수축률 측정

수축률은 BS-5A법에 의하여 측정하였고, 수축률 시험기는 와스케이터(Wascator FOM71MP, Electrolux Co.)를, 텀블드라이 기계는 WT-250(Electrolux Co.)을 사용 하였으며, 수축률은 경사와 위사 양방향의 합(W+F,%)으로 나타내었다.

### 2.4.4 방추성

방추성은 KS K 0550-72(개각도법)법에 의하여 몬산토(Monsanto)형 시험기(Daiei Kagaku Seiki, Japan)를 사용하여 측정 하였으며, 경사와 위사 양방향의 개각도의 합(W+F)을 구김회복각(WRA ; Wrinkle Recovery Angle)으로 나타내었다.

### 2.4.5 pH 측정

각 패딩용 액의 처리전 pH 측정은 KS K 0255(섬유의 pH측정법)법에 의하여 측정 하였으며, 시험기는 pH-Meter(Accumet Model 15, Fisher Scientific Co.)를 사용 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 수지별 사용량에 따른 포름알데하이드 유리량의 변화

DP 가공 직물의 유리포름알데히드 발생에 영향을 미치는 주요 요인으로서 큐어링 조건, 패딩액의 pH, 가공된 직물의 보관상태, 수지의 가수분해 속도와 함께 수지 및 촉매의 종류와 수지액의 농도로 알려져 있다<sup>21,22)</sup>.

Figure 1은 레이온 30'S의 레이온 직물에 큐어링 온도를  $170^\circ C$ 로 고정하고 수지 농도를 5, 7, 9, 11, 13%로 처리 하였을 때 포름알데하이드 유리량의 변화를 검토한 결과이다.

수지 타입별로 포름알데하이드 유리량을 비교해 보면 비포름알데하이드 타입의 수지 A1, A2, A3는 예상과 같이 전체적으로 수지와 촉매의 종류 그리고 농도의 증가에 관계없이 포름알데하이드 유리량

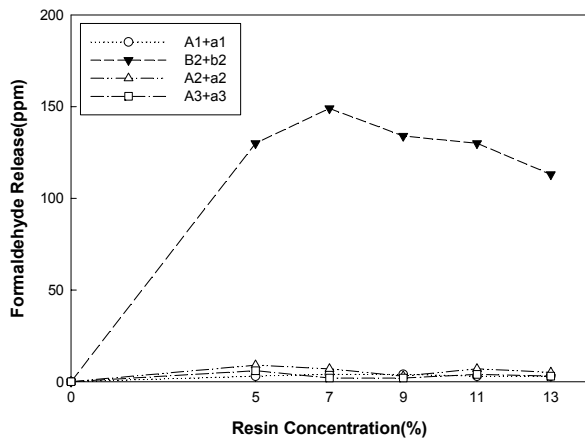


Figure 1. Relationship between formaldehyde release and resin concentration at 170°C.

이 거의 없다. 그러나 B2와 같이 저포름알데하이드 타입의 수지를 처리한 경우에는 수지 농도를 5%만 사용 하여도 130ppm 정도의 포름알데하이드 유리량이 발생 하였으며, 수지 농도가 7%까지는 유리량이 점점 증가하여 150ppm 정도를 나타내다가 그 이상의 농도에서는 오히려 조금씩 감소하고 있다.

이처럼 5%의 낮은 수지 농도에서 포름알데하이드 유리량이 높은 것은 충분한 가교결합이 일어나지 않았고 수지 자체에도 미반응의 포름알데하이드가 포함된 것이 원인으로 사료된다. 또한 수지 농도 7% 이상에서 포름알데하이드 유리량이 낮아지는 것은 가교결합이 빠른 수지와 촉매가 수지 사용 증가에 따른 가교결합의 증가로 인하여 포름알데하이드 유리량이 서서히 낮아진 것으로 사료된다.

이 연구를 통하여 레이온 직물의 수지가공 작업 시 포름알데하이드 유리량이 10ppm 이하로 요구되는 경우에는 포름알데하이드 방출이 일어나지 않도록 만들어진 비포름알데하이드 타입의 DMEDHEU 수지와 추천 촉매를 사용 하여야 할 것으로 판단되며 수지 사용량은 7~9% 정도가 적당한 범위로 보이나 원단의 종류와 다른 물성을 고려하여 사용량을 결정하는 것이 좋을 것으로 판단된다. 다만 포름알데하이드 유리량이 150ppm 이하까지 허용이 되는 경우에는 포름알데하이드 유리량이 적게 방출되는 저포름알데하이드 타입의 DMDHEU 수지와 적정 촉매를 사용하는 것이 효과적이며 수지 농도는 다른 물성을 고려하여 9~11% 정도가 경제적인 것으로 보인다. 다만 포름알데하이드 유리량도 최소화 하면서 다른 물성도 우수한 결과를 얻기 위해

서는 수지와 촉매의 특성에 대한 충분한 이해와 적절한 조합을 통하여 경제성 있는 처방을 얻을 수 있을 것으로 사료된다.

### 3.2 수지별 사용량에 따른 인열강도의 변화

일반적으로 레이온 섬유는 결정화도가 낮고 미셀 구조가 크며 흡수율이 높아서 습강도가 약하고, 수지 가공 처리 시 수지 흡수율이 높아 강도저하가 큰 문제로 알려져 있다. 따라서 레이온 직물의 수지가공에 있어서는 수지와 비스코스 레이온과의 결합이 빨리 일어 날 수 있도록 반응성이 크고 반응속도를 촉진 시키는 촉매의 사용이 필요하며 동일한 가공제와 촉매를 사용 하더라도 처리 조건에 따라서 물성이 차이가 발생 하므로 최적 처리 조건을 찾는 것이 매우 중요 하다고 보고되고 있다.<sup>21,22)</sup>

또한 DP 가공포의 강도저하는 인장, 인열, 마모강도에 중점을 두고 있으며 인장강도가 대표성이 있다고 알려져 있으나 본 연구에서는 수지별 사용량의 변화와 큐어링 온도 변화에 따른 수지 가공 후 가공된 포의 표면 수지의 존재에 대한 중요성을 고려하여 인열강도의 변화를 검토 하였다.<sup>23-25)</sup>

Figure 2는 레이온 30'S의 레이온직물에 수지 약제별 사용량을 3, 5, 7, 9, 11, 13%로 변화 하였을 때 수지 사용량에 따른 인열강도의 변화를 나타낸 그림이다. 수지가공 처리시 수지 종류의 타입에 관계 없이 농도 3% 정도에서 경사와 위사 방향 모두 인열강도는 미처리에 비하여 증가 되었으며 이는 수지가공시에 첨가한 두가지 종류의 유연제의 영향에 크게 기인한 것으로 판단된다. 또한 수지 사용량이 증가함에 따라 경사 방향에서는 각 수지별 간에 인열강도의 차이가 뚜렷이 나타나고 있으나, 위사 방향에서는 농도가 높아지더라도 수지별 간에 크게 차이가 없이 거의 유지 되고 있음을 알 수 있다.

비포름알데하이드 타입의 수지에 있어서는 경·위사 모두 수지 사용량이 3%에서 7%까지는 수지 간에 강도 차이가 점점 줄어들고 있으나 수지 농도가 9% 이상으로 증가 할수록 경사방향에 있어서 A1, A2, A3 수지 간에 확연히 인열강도의 차이를 보여 주고 있다. 이는 수지와 함께 사용한 촉매 a1, a2, a3에 의해서 인열강도에 차이가 있음을 보여 주고 있다. 특히 a1, a2 보다 a3 촉매를 사용한 것이 인열강도가 낮은 것은 사용된 촉매의 주성분과 pH의 차이에 따른 영향이 주요 원인으로 추정된다.

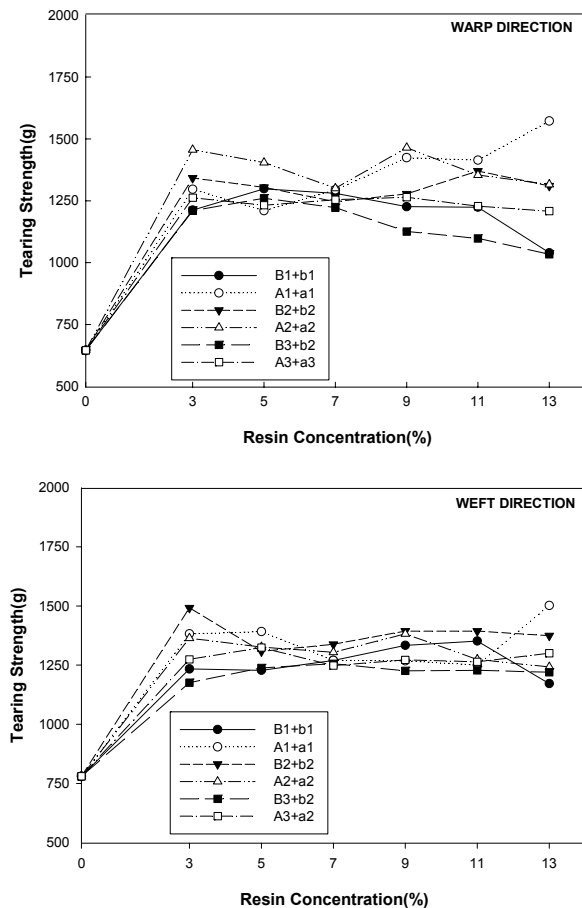


Figure 2. Relationship between tearing strength and resin concentration at 170°C.

이는 수지에 사용하는 촉매의 주성분과 pH의 차이가 인열강도에 차이의 발생에 미치는 영향이 크고 pH에 따른 산에 차이가 인열강도의 차이 발생 주요 원인의 하나라는 것을 추정 할 수 있으며 촉매 선정과 pH의 중요성을 확인 할 수 있다.

저포름알데하이드 타입의 수지는 경사 방향에 있어서 수지 농도 9% 이상에서 인열강도의 차이를 나타내고 있으나 위사 방향에서는 거의 차이가 없음을 보여 주고 있다. 또한 동일한 촉매하에서 저포름알데하이드 수지간의 차이가 포름알데하이드 유리량에 미치는 영향을 알아보기 위하여 촉매를 b2로 동일하게 사용하고 수지를 B2와 B3로 각각 달리하여 처리한 결과 B2에 비하여 B3의 인열강도가 월등히 낮은 것을 알 수 있으며 이러한 물성의 차이는 경사방향의 수지농도 9% 이상에서 더 뚜렷히 나타나고 있다. 따라서 동일 타입의 저포름알데하이드 수지 내에서도 수지간에 차이가 있으며 이러한 차이는 촉매와 함께 인열강도에 직접적인 영향

을 주고 있음을 알 수 있다. 따라서 수지와 촉매의 선정에 있어서는 수지와 촉매의 특성에 대한 충분한 이해와 함께 사전 시험을 통한 적절한 조합으로 용도에 맞는 처방을 선정하는 것이 매우 중요한 요소라고 사료된다.

이 연구에 있어서 가장 경제성 있는 조건은 인열강도만 생각한다면 비포름알데하이드 타입은 9~11% 정도, 저포름알데하이드 타입은 수지 농도를 7~9% 정도 사용하는 것이 가장 적당한 것으로 보이며 구김회복과 수축률 등의 다른 물성과의 밸런스를 고려하여 결정 하는 것이 좋을 것으로 판단된다.

### 3.3 수지별 사용량에 따른 수축률의 변화

앞에서도 설명<sup>1)</sup>한 바와 같이 비스코스 레이온 섬유는 결정화도가 작고 배향성이 낮아서 물을 흡수하면 미세간격으로 물분자가 들어가 간극이 확대되어 부피가 증가하나, 건조되면 방적, 제직 및 전처리 중에 받게 된 장력과 더불어 수축이 발생되며 그 수축 정도가 더욱 크게 된다고 한다. 따라서 수지 농도를 최소화 하면서 수축률 효과를 가장 잘 낼 수 있는 조건을 찾는 것이 무엇보다 중요한 요소일 것이다.

Figure 3은 레이온 30'S의 레이온직물에 수지 약제별 사용량을 3, 5, 7, 9, 11, 13%로 변화 하였을 때 수지사용량에 따른 수축률(경사+위사)의 변화를 나타낸 그림이다. 수지 사용량을 증가함에 따라 비포름알데하이드 타입과 저포름알데하이드 타입의 수지 모두 수축률이 미처리에 비하여 상당히 낮아지

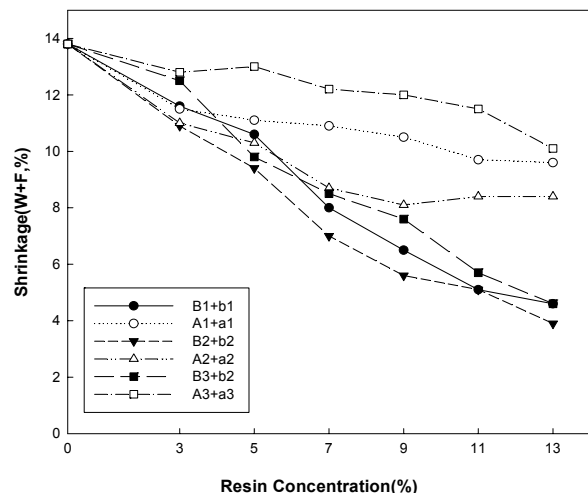


Figure 3. Relationship between shrinkage and resin concentration at 170°C.

며 개선되는 경향을 보이고 있으며 비포름알데하이드 타입과 저포름알데하이드 타입의 수지 간에는 확실한 차이가 있음을 알 수 있다.

각 수지 타입별 결과를 보면 비포름알데하이드 타입의 수지는 수지 사용량이 증가함에 따라 수축률 개선 효과는 완만하게 나타나며 수지 농도가 9~11% 정도에서 수축률(경사+위사)이 8~12% 정도를 나타내고 있고 수지 농도가 13%까지 증가한 상태에서는 8~10% 이하의 수축률(경사+위사)을 얻을 수 있었다. 수지 농도의 증가에도 불구하고 이렇게 수축률이 높게 나온 것은 레이온 직물 자체의 특성과 함께 앞 공정에서 받은 경사 방향으로의 인장력이 크게 잠재 되어 있기 때문으로 생각되며 비포름알데하이드 타입의 수지들의 가교력이 수축률에서는 충분한 효과를 내지 못하는 것에 기인한 것이라 판단된다. 또한 동일 타입의 비포름알데하이드 수지 간에도 수축률간의 차이를 보이고 있음을 알 수 있다. 따라서 실제 생산에서 비포름알데하이드 타입의 수지를 사용할 경우에는 이러한 레이온의 특성과 공정 과정의 인장력을 고려하여 타 물성에 영향이 적은 범위 내에서 가교도가 높은 수지의 선택과 함께 수지농도를 11~13% 범위에서 약간 증가하여 처리하는 것이 좋으며 산포라이징과 같은 물리적인 수축방지 처리도 병행 하는 것이 양호한 수축률을 얻을 수 있는 방법이라 판단된다.

저포름알데하이드 타입에 있어서는 수지 농도의 증가에 따라 수축률이 거의 직선적으로 감소함을 보여 주고 있으며 수지 농도 9%에서는 6~8%의 수축률(경사+위사)을 나타내었고 수지 농도가 13%에서는 실제 생산 현장에서 수축률이 충분히 되었다고 판단하는 5% 이하의 수축률(경사+위사)을 얻었을 있었다<sup>25)</sup>.

이상의 연구 결과를 볼 때 레이온 직물의 DP 가공에 따른 수축률 저하에 있어서는 저포름알데하이드 타입의 수지가 수축률에 미치는 영향이 크고 확연한 차이가 있으므로 비스코스 레이온 직물의 수축률 저하에 있어서는 저포름알데하이드 타입의 수지를 사용하는 것이 우수한 방축효과를 얻을 수 있을 것으로 판단된다. 또한 이 연구에 있어서 저포름알데하이드 타입의 수지는 인열강도와 방추도 등의 타 물성에 영향을 고려할 때 9~11%의 농도가 가장 적당 하다고 판단된다. 다만 포름알데하이드 유리량을 고려하여 반드시 비포름알데하이드 타입

의 수지를 사용 하여야 할 경우에는 수지 농도를 11~13% 정도로 하고 수축률 개선에 다소 효과가 높은 수지와 촉매를 선택하여야 하며 산포라이징을 병용하여 처리 하여야만 목표로 하는 수축율을 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

### 3.4 수지별 사용량에 따른 방추성의 변화

Figure 4는 레이온 30S의 레이온직물에 수지 약제별 사용량을 3, 5, 7, 9, 11, 13%로 변화 하였을 때 수지 사용량에 따른 방추성의 변화를 경사와 위사 양방향의 개각도의 합(W+F)인 구김회복각(WRA; Wrinkle Recovery Angle)으로 나타낸 그림이다. 수지 처리 농도가 증가 할수록 WRA는 점점 증가하는 경향을 나타내고 있으며 비포름알데하이드 타입에 비하여 저포름알데하이드 타입의 수지가 낮은 수지 농도에서도 WRA는 다소 우수하게 나타났다.

비포름알데하이드 타입의 경우 수지 농도가 7%까지는 미처리에 비하여 WRA에는 큰 변화가 없으나 11% 이상의 농도에서는 각 수지별로 WRA가 300 부근의 범위를 나타내며 방추성이 향상 되었음을 알 수 있다. 반면에 저포름알데하이드 타입의 경우에는 수지 농도가 5% 정도에서도 WRA가 300 정도로 방추성이 우수하나 그 이상의 농도에서는 큰 변화 없이 거의 비슷한 경향을 유지하고 있다. 따라서 수지 농도와 수지 특성에 따라 방추성에는 차이가 있고 수지 사용량이 증가 할 수록 그 차이는 감소하며 수지 농도가 증가 하더라도 방추성은 지속적으로 개선되지는 않음을 알 수 있다.

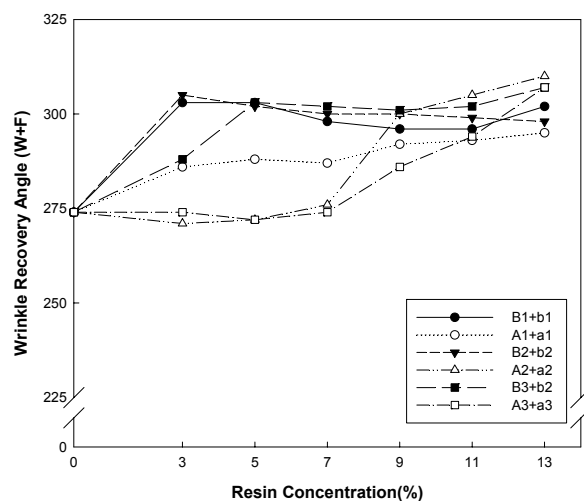


Figure 4. Relationship between wrinkle recovery angle and resin concentration.

또한 방추성 향상을 위하여 수지 사용량을 높일 경우에는 원가상승의 동반 문제도 함께 발생하므로 원단의 용도에 맞게 적절한 범위 내에서 경제성 있는 처방을 찾는 것이 중요 요소라고 생각된다.

이 연구에 있어서 방추도의 개선에는 저포름알데하이드 타입의 수지가 비포름알데하이드 타입 수지에 비하여 훨씬 효과가 높고 경제적인 것으로 나타났다. 또한 가장 경제적인 처방은 170~180°C의 큐어링 조건 하에서 비포름알데하이드 타입은 수지 농도를 11~13%, 저포름알데하이드 타입의 수지는 9~11%로 처리 하는 것이 다른 물성을 고려한 경제성 있는 적정 범위인 것으로 판단된다.

### 3.5 수지별 큐어링 온도에 따른 포름알데하이드 유리량의 변화

레이온 직물의 수지처리를 통한 DP 가공에 있어서 중요한 인자 중의 하나가 수지와 촉매의 선정 및 처리 농도란 것을 전보<sup>20)</sup>의 실험을 통하여 알 수 있었지만 그에 못지않게 중요한 또 하나의 인자가 큐어링 조건이라 할 수 있다. 수지와 촉매가 반응성의 크기와 속도에 영향을 준다면 큐어링을 의한 가교결합의 정도의 차이도 매우 중요하다고 볼 수 있다. 따라서 수지 농도를 고정하고 큐어링 온도를 달리한 경우 가공된 레이온 직물로부터의 포름알데하이드의 유리량에 대하여 알아보았다.

Figure 5는 레이온 30'S를 사용한 레이온 직물에 수지 농도를 11%로 고정하여 패딩한 후 예비건조하고, 큐어링 온도를 140°C에서 190°C까지 10°C씩 증가했을 때 비포름알데하이드 수지와 저포름알데하이드 타입 수지의 포름알데하이드 유리량의 변화를

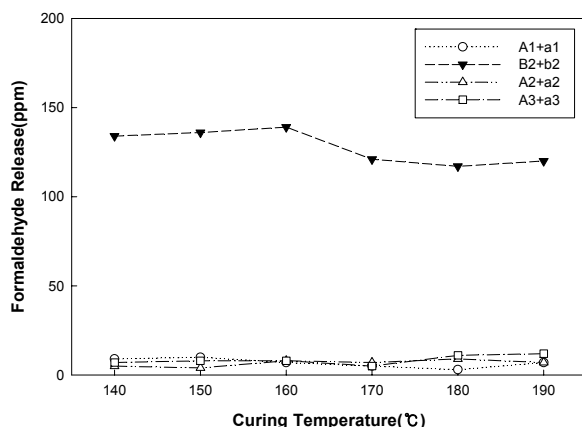


Figure 5. Formaldehyde release from the finished rayon fabric as a function of curing temperature.

조사한 결과이다.

그림에서 보는바와 같이 큐어링 온도가 증가함에 따라 비포름알데하이드 타입의 수지들은 수지농도 전범위에서 포름알데하이드의 발생은 거의 없었으며 수지들 간에도 거의 차이가 없었다. 반면에 저포름알데하이드 타입의 수지는 140°C에서 160°C까지는 135ppm 정도의 포름알데하이드 유리량을 나타 내었으며 170°C에서 190°C까지는 120ppm 전후의 유리량을 나타내었다.

따라서 이 연구를 통하여 수지 흡수량이 높은 비스코스 레이온 직물의 포름알데하이드 유리량을 최소화하고 충분한 가교효과를 주기 위한 최적 큐어링 조건은 비포름알데하이드 타입의 수지와 저포름알데하이드 타입의 수지 모두 170~175°C가 적정한 범위라고 판단된다.

또한 일반적으로 현장에서는 건조와 큐어링을 동일 텐터에서 동시에 진행 하므로 예비 건조가 짧아 충분한 내부 침투가 일어나지 않은 상태에서 표면에 수지가 부착되어 포름알데하이드 발생이 높은 경우가 많으므로 건조와 큐어링을 동시에 하는 경우에 최저의 유리 포름알데하이드 발생을 위해서는 큐어링 온도 선정에 있어서 특히 주의 할 필요가 있을 것으로 판단된다.

### 3.6 수지별 큐어링 온도에 따른 인열강도의 변화

수지 농도와 촉매의 사용량의 증가에 따른 DP 가공에 있어서 강도저하의 주요 요인 중 가공제와 셀룰로오스간의 분자 간 가교를 형성하게 하는 큐어링은 열에 의한 섬유의 열분해로 인해 강도저하의 주요 요인으로 꼽히고 있다<sup>25)</sup>. 특히 직물이 고열에 노출 되는 이 열처리 과정은 정도의 차이는 있겠지만 강도 저하 현상은 수반될 수밖에 없으며, 열처리 온도가 올라가면 인열강도는 감소하고 촉매가 첨가된 경우에는 인열강도의 손실되는 폭도 증가한다고 보고되고 있다. 또한 인열강도의 경우 열처리온도에 따라 강도 저하가 있으며 경위사 방향에 따라 정도에 차이가 있다고 보고된 바 있다<sup>25)</sup>. 따라서 수지 가공시 큐어링 온도를 높이지 않으면서 가장 효과를 낼 수 있는 조건을 찾는 것이 무엇보다 중요할 요소일 것이다.

Figure 6은 레이온 30'S의 레이온 직물에 수지 농도를 11%로 고정하여 패딩한 후 예비건조하고, 큐어링 온도를 140°C에서 190°C까지 10°C씩 증가시켰

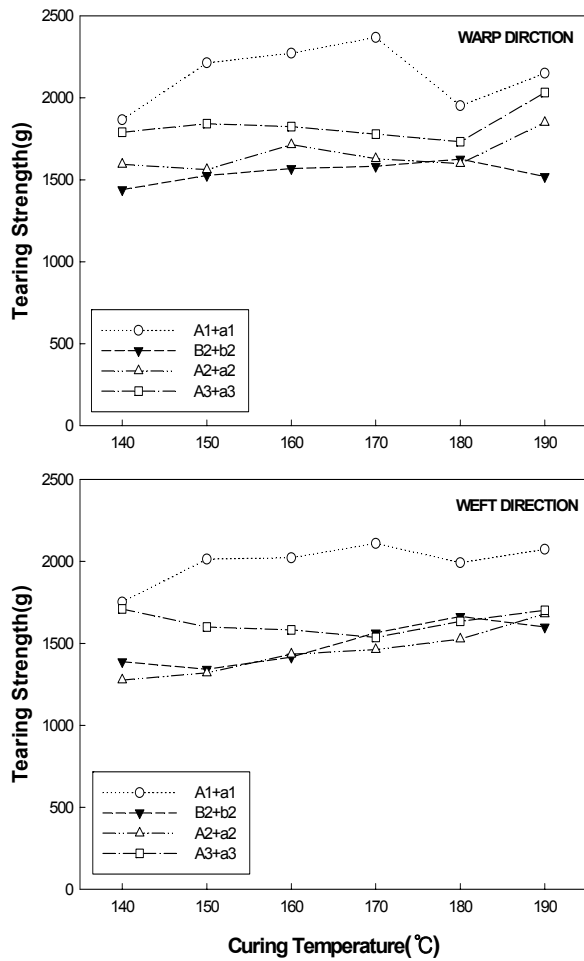


Figure 6. Changes in the tearing strength as a function of curing temperature(untreated fabrics : warp 646g, weft 780g).

을 때 인열강도에 미치는 영향을 조사한 결과이다. 수지가공 처리에 의하여 인열강도는 미처리에 비하여 훨씬 증가 하였으며 큐어링 온도가 증가하더라도 경·위사 모두 인열강도는 거의 큰 변화가 없었으며 같은 경향을 나타내었다.

비포름알데하이드 타입의 수지는 동일 타입의 수지 내에서도 차이가 있으며 저포름알데하이드 수지에 비하여 높은 인열강도를 얻었고 강도 유지 면에 있어서는 저포름알데하이드 수지보다 다소 우수하였다. 특히 A1+a1의 경우에는 경·위사 모두 전 큐어링 범위에서 우수한 인열강도를 유지 하였다.

저포름알데하이드 타입의 수지는 큐어링 온도 상승에 따라 인열강도에 큰 변화가 없었으며 180°C 이상에서는 위사 방향에서 오히려 약간 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 큐어링 온도를 180°C 이상으로 하면 큐어링 온도가 너무 높아 수지내의 수분의 증발에 따른 내부침투 저하로 수지의 외부 부

착의 증가와 함께 고온에 의한 촉매의 분해로 인해 직물의 취하가 적게 일어나 인열강도는 다소 증가 된 것으로 보이며 이런 경우 직물의 촉감이 나빠져서 제품으로서의 가치가 저하 될 것으로 사료된다.

이 연구에 있어서 큐어링 온도가 인열강도에 미치는 영향은 상당히 크고 동일 타입의 수지 내에서도 수지와 촉매의 종류에 따라 차이가 있으며 비포름알데하이드 타입이 인열강도 유지에 유리 하였다. 인열강도를 고려한 최적의 큐어링 온도는 비포름알데하이드와 저포름알데하이드 타입의 수지 모두 170°C~180°C 이내에서 큐어링 처리하는 것이 최적 조건이라 판단된다.

### 3.7 수지별 큐어링 온도에 따른 수축률의 변화

Figure 7은 레이온 30'S의 레이온 직물에 수지 농도를 11%로 고정하여 패딩한 후 예비건조하고, 큐어링 온도를 140°C에서 190°C까지 10°C씩 증가시켰을 때 수축률에 미치는 영향을 조사한 결과이다. 큐어링 온도가 증가함에 따라 미처리에 비하여 수축률(경사+위사)은 서서히 감소하며 개선되는 경향을 보이고 있다.

각 수지 타입별로 결과를 보면 비포름알데하이드 타입과 저포름알데하이드 타입의 수지 모두 큐어링 온도가 증가함에 따라 170°C까지는 같은 경향으로 약 8%의 수축률(경사+위사)을 나타내고 있다. 그러나 큐어링 온도가 180°C 이상에서는 저포름알데하이드 타입 수지인 B2+b2와 비포름알데하이드 타입 수지인 A2+a2와 A3+a3의 경우에는 수축률(경사+위

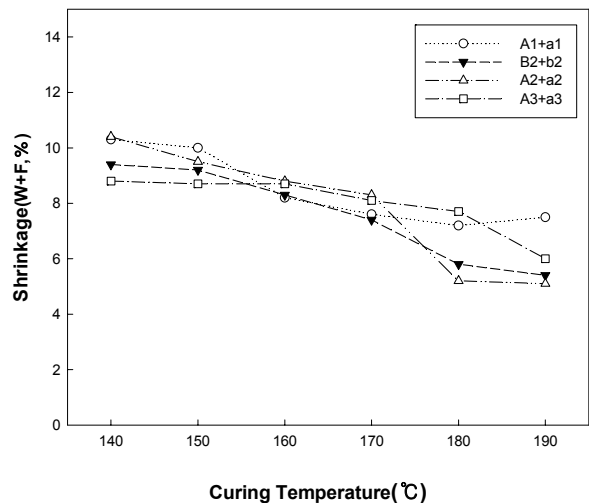


Figure 7. Changes in the fabric shrinkage as a function of curing temperature(untreated fabrics : warp 8.7%, weft 5.1%).



사)이 6% 이하로 감소하여 양호한 상태를 보이고 있으나 비포름알데하이드 타입의 수지인 A1+a1은 수축률(경사+위사)이 8% 정도에서 큰 변화가 없음을 알 수 있다.

특히 이 결과에서 비포름알데하이드 타입의 A2 수지가 저포름알데하이드 타입의 B2의 수지와 전 온도에 걸쳐 거의 같은 거동을 보이고 있고 수축률도 비슷한 것으로 보아 비포름알데하이드 타입의 수지내에서도 가교력에 차이가 있으며 수축률이 상당히 좋은 수지가 있음을 보여 주고 있다. 이는 비포름알데하이드 타입의 수지와 촉매의 선택 시에 충분히 고려해야 할 사항이라고 사료된다. 또한 저포름알데하이드 타입과 비포름알데하이드 수지 간에는 수축률에 차이가 있으며 저포름알데하이드 타입의 수지가 다소 효과가 높은 것을 알 수 있다.

이 연구에 있어서 최적의 큐어링 온도는 다른 물성과의 관계를 고려할 때 비포름알데하이드 타입과 저포름알데하이드 타입의 수지 모두 170°C~180°C가 가장 적절한 것으로 판단된다.

### 3.8 수지별 pH가 물성에 미치는 영향

전보<sup>20)</sup>의 면직물의 연구 결과에서도 기술한 바와 같이 DP 가공에 있어서 수지 가공액은 수지 사용량의 증가에 비례하여 수지액의 pH가 낮아지고 있고 이러한 pH의 변화는 촉매의 영향을 받고 있으며 이 촉매들은 가공전에는 잠재성(潛在性) 촉매로 있다가 큐어링을 하면 pH가 낮아져서 가교결합의 역할에 기여하는 것으로 보고 한 바가 있다.

이 연구에서도 전보<sup>20)</sup>와 같이 수지 가공전 조성액의 농도별 pH의 변화를 기준으로 하고 이를 본 연구의 수지가공 후 레이온 직물의 물성 결과와 연계하여 고찰하여 보면 이러한 pH의 변화는 수지 가공시 촉매의 활성도와 연계하여 물성의 결과에 중요한 영향을 미치고 있음을 알 수 있다.

Figure 1과 Figure 5의 포름알데하이드 유리량에 있어서 비포름알데하이드 타입의 수지는 pH의 전 범위의 있어서 거의 변화가 없으나 저포름알데하이드 타입은 수지 농도와 큐어링 조건의 변화로 인해 유리량에 영향을 받고 있다.

또한 Figure 2와 Figure 6의 인열강도와 Figure 4의 방추성 그리고 Figure 3과 Figure 7의 수축률에 있어서도 농도의 변화와 큐어링 조건의 변화에 따른 pH 변화는 각 수지별 특성과 연계하여 물성에

미치는 영향이 매우 크고 직접적인 영향을 주고 있음을 알 수 있으며 이러한 결과는 면직물에서의 결과와 거의 비슷한 양상을 보여 주고 있다.

따라서 가공액의 pH에 결정적 역할을 하는 촉매는 DP 가공의 물성에 매우 중요한 요소이므로 생산 현장에서는 촉매의 선택 시 수지의 종류, 가공포 제반특성, 가공속 안정성, 가공조건과 작업성 등 종합적으로 고려하여야 할 것으로 생각된다.

## 4. 결 론

레이온 직물 DP 가공의 현장 안정화와 최적 조건 선정을 위하여 비포름알데하이드 타입과 저포름알데하이드 타입의 셀룰로오스 DP 가공용 수지를 각각의 처리 조건에 따라 레이온 직물에 처리 후 물성을 분석하고 이들 결과를 토대로 수지가공 시 각 수지 타입별로 물성에 미치는 영향과 최적 가공 조건에 대하여 검토하여 다음의 결론을 얻었다.

1. 수지 농도와 큐어링 온도가 포름알데하이드 유리량에 미치는 영향을 보면, 비포름알데하이드 타입은 수지 농도와 큐어링 온도를 증가 하더라도 포름알데하이드 유리량은 거의 없이 우수한 효과를 얻을 수 있었으며 수지 농도는 7~9% 정도에서 큐어링 온도는 170°C 부근에서 가장 양호한 결과를 얻었다. 저포름알데하이드 타입은 수지 농도 7~9%에서 큐어링 온도는 170~180°C에서 150ppm 이하의 양호한 결과를 얻을 수 있었다.
2. 수지 농도와 큐어링 온도가 인열강도에 미치는 영향은, 수지 농도와 큐어링 온도의 증가시 인열강도는 비포름알데하이드와 저포름알데하이드 수지 모두 미처리에 비하여 증가 하였고 비포름알데하이드 타입의 수지가 다소 우수하였다. 또한 촉매가 인열강도에 크게 영향을 미치고 있음을 알 수 있었다. 최적 처방은 비포름알데하이드 타입은 수지 농도 9~11%가, 저포름알데하이드 타입은 수지 농도는 7~9%, 큐어링 온도는 모두 170~180°C가 적정 범위인 것으로 판단된다.
3. 수지 농도와 큐어링 온도가 레이온 직물의 수축률에 미치는 영향은 수지 농도와 큐어링 온도가 증가 할수록 수축률은 미처리에 비하여 뚜렷이 향상되었으며 비포름알데하이드 타입 보다 저포름알데하이드 타입의 수지가 수축률 효과가 확연히 우수하였다. 또한 수축률 감소는 큐어링 온도 보다 농

도 변화에 의존성이 다소 높았으며 수축률 효과가 뚜렷하였다. 최적 처방은 비포름알데하이드 타입은 수지 농도가 11~13%, 저포름알데하이드 타입은 수지 농도 9~11%가 적절 하였고, 큐어링 온도는 두 타입의 수지 모두 170~180°C 범위가 경제성이 있다고 판단된다.

4. 수지 농도가 방추성에 미치는 영향은 수지 농도와 특성에 따라 방추성에는 차이가 있으며 농도의 증가에 따라 방추성은 향상되었고, 방추성의 개선 효과는 저포름알데하이드 타입의 수지가 비포름알데하이드 타입 보다 훨씬 높게 나타났다. 이 연구에서 우수한 방추성을 얻을 수 있는 최적 처방은 170°C의 큐어링 온도 하에서 비포름알데하이드 타입은 수지 농도 11~13%, 저포름알데하이드 타입은 수지농도 9~11%가 적정 범위인 것으로 판단된다.
5. 비포름알데하이드 타입과 저포름알데하이드 타입의 수지 가공에 있어서 각 수지의 타입과 촉매의 성질에 따른 수지 처리액의 pH의 변화는 수지 농도와 큐어링 조건의 변화에 따라 포름알데하이드 유리량, 인열강도, 수축률 및 방추성의 물성에 영향을 주고 있음을 알 수 있다.

이상의 결과를 종합하면 레이온 직물의 수지가공에 있어서 비포름알데하이드 타입의 수지는 포름알데하이드 유리량과 인열강도에서 우수하며 저포름알데하이드 타입의 수지는 수축률과 방추성에서 우수한 물성을 얻었다. 또한 포름알데하이드 유리량이 10ppm 이하를 요구하는 경우에는 반드시 비포름알데하이드 수지를 사용 하여야 하며, 수지 사용량은 다른 물성과의 밸런스를 고려하여 11~13%, 큐어링 온도는 170~175°C가 적정한 것으로 판단된다. 포름알데하이드 유리량 10ppm 이상이 허용되는 경우에는 저포름알데하이드 타입의 수지의 사용이 효과적이며 수지 농도는 9~11%, 큐어링 온도는 170~180°C가 경제적인 적정 처리 조건이라고 판단된다. 레이온 직물의 수지가공에 있어서 수지와 촉매는 동일 수지 내에서도 농도와 큐어링 조건에 따라 물성에 차이가 있으므로 선정 시 반드시 고려해야 한다. 생산 작업시의 최적 조건 선정은 소재와 직물 특성을 고려하여 수지와 촉매의 선정, 조액의 pH, 유연제 선정 및 큐어링 처리 조건을 설정하고 예비 실험을 통하여 목적에 맞는 가장 경제적인 최적의

가공 처방을 결정하는 것이 필요하며 이는 현장에서 가져야 할 매우 중요한 요소이다<sup>20)</sup>.

## 참고문헌

1. Y. H. Kim and K. H. Song, Shrink Proof Finish of Viscose Rayon Fabrics with Cellulose Reactant Resins, *Journal of Korean Fiber Society*, **33**(1), 51(1996).
2. Y. A. Kwon, Durable Press Performance and Water Repellency of Cotton/Polyester Fabrics Finished by DMDHEU/Fluorochemicals, *Textile Coloration and Finishing(J. Korean Soc. Dyers & Finishers)*, **10**(5), 24(1998).
3. W. D. Schindler and P. J. Hauser, "Chemical Finishing of Textiles", Woodhead Publishing in Textiles, Cambridge, pp.51-72, 2004.
4. M. Hashem, N. A. Ibrahim, A. El-Shafei, R. Refaie and P. Hauser, An Eco-friendly Novel Approach for Attaining Wrinkle-free/Soft-hand Cotton Fabric, *Carbohydrate Polymers*, **78**(4), 690(2009).
5. BASF, "Textile Finishing Published by Manual, D-6700", Federal Republic of Germany, Ludwigshafen, B.360e, No.11, pp.17-46, 1973.
6. M. Lewin and S. B. Sello, "Handbook of Fiber Science and Technology: Vol II, PART A", Marcel Dekker, USA, pp.34-194, 1983.
7. H. A. Petersen, "Crosslinking with Formaldehyde-Containing Reactants, in Chemical Processing of Fibers and Fabrics: Functional Finishes, Part A", M. Lewin, and S. B. Sello, Eds., Marcel Dekker, New York, pp.47-327, 1983.
8. I. Holme, Development in Cross-linking Agents and Catalysts, *International Dyer*, **191**(1), 8(2006).
9. C. Q. Yang and W. Wei, Evaluating Glutaraldehyde as a Non Formaldehyde Durable Press Finishing Agent for Cotton Fabrics, *Textile Research Journal*, **70**(3), 230(2000).
10. C. Q. Yang and D. Wang, Evaluating Ester Cross-linking of Cotton Fabric by a Polycarboxylic Acid Using Acid-Base Titration, *Textile Research Journal*, **70**(7), 615(2000).
11. C. Q. Yang, W. Wei and G. C. Lickfield, Mechanical Strength of Durable Press Finished Cotton Fabric

- Part III: Change in Cellulose Molecular Weight, *Textile Research Journal*, **70**(10), 910(2000).
12. Y. L. Lam, C. W. Kan and C. W. Yuen, Wrinkle-resistant Finishing with Dimethyloldihydroxyethyleneurea(DMDHEU)-The Effect of Co-catalyst, *Textile Research Journal*, **81**(14), 1419(2010).
  13. Y. H. Park, Scavenger Treatment for Reducing Formaldehyde Content in Resin-Finished Fabrics, *Journal of the Korean Society of Textile Engineers and Chemists*, **23**(3), 39(1986).
  14. J. H. Chung and Y. H. Kim, Low Formaldehyde DP Finish of Polyester/Cotton Blended Fabric, *Journal of Korean Fiber Society*, **30**(8), 600(1993).
  15. Y. L. Lam, C. W. Kan and C. W. M. Yuen, Wrinkle-resistant Finishing of Cotton Fabric with BTCA -The Effect of Co-catalyst, *Textile Research Journal*, **81**(5), 482(2010).
  16. X. Gu and C. Q. Yang, FTIR Spectroscopy Study of the Formation of Cyclic Anhydride Intermediates of Polycarboxylic Acids Catalyzed by Sodium Hypophosphite, *Textile Research Journal*, **70**(1), 64(2000).
  17. S. B. Vukusic, DP Finishing with Polycarboxylic Acids and Phosphono-based Catalyst, *AATCC Review*, **10**(1), 14(2002).
  18. H. S. Cho, B. S. Lee, S. H. Jeong, and E. S. Lee, Effect of Additives for Glyoxal/Aluminium Sulfate in Durable Press Finish of Cotton Fabrics, *Textile Science and Engineering*, **43**(4), 172(2006).
  19. C. C. Chen and C. C. Wang, Crosslinking of Cotton Cellulose with Succinic Acid in the Presence of Titanium Dioxide Nano-catalyst under UV Irradiation, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **40**(1), 38(2006).
  20. H. G. Kim, N. S. Yoon, M. W. Huh, and I. S. Kim, Physicochemical Properties of Non-Formaldehyde Resin Finished Cotton Fabric and Their Optimal Treatment Condition, *Textile Coloration and Finishing(J. Korean Soc. Dyers & Finishers)*, **24**(2), 121(2012).
  21. C. M. Welch and G. F. Danna, Glyoxal as a Non-Nitrogenous Formaldehyde-Free Durable-Press Reagent for Cotton, *Textile Research Journal*, **52**(2), 149(1982).
  22. C. M. Welch and G. F. Danna, Glyoxal as a Formaldehyde-Free Durable-Press for Mild Curing Applications, *Textile Research Journal*, **53**(3), 181(1983).
  23. C. Q. Yang, L. Qian and G. C. Lickfield, Mechanical Strength of Durable Press Finished Cotton Fabric, *Textile Research Journal*, **70**(2), 148(2000).
  24. C. Q. Yang, L. Qian and G. C. Lickfield, Mechanical Strength of Durable Press Finished Cotton Fabric, Part IV: Abrasion Resistance, *Textile Research Journal*, **71**(6), 543(2001).
  25. I. S. Kang and H. S. Bae, Mechanical Properties of Cotton Fabric Treated with Succinic Acid-Tear Strength, *Textile Coloration and Finishing(J. Korean Soc. Dyers & Finishers)*, **21**(3), 1(2009).