

폴리에스터/면 혼방직물의 저온, 단일 전처리공정

1. 서 론

아염소산나트륨은 폴리에스터섬유를 효과적으로 표백하는데 가장 일반적으로 사용되는 약제이다. 그렇지만 고온에서 표백하는 동안 과량의 ClO_2 가스가 생성되기 때문에 그 사용이 제한되어 왔다. 따라서 폴리에스터/면 혼방직물의 표백에는 통상 과산화수소가 사용되는데, 이 약제는 면섬유만 표백하는 작용을 한다.

아염소산나트륨을 사용한 저온표백에 대해서 몇 편의 연구결과가 보고된 바 있다. 본 연구자들도 패드-스토어(pad-store)법에 의해 60°C 에서 면직물의 단일 정련표백공정에 관한 연구를 수행하였었다. 그때 활성제로서 트리에타놀아민(triethanolamine)을 사용한 아염소산나트륨 표백에 대해 액처방의 표준화를 확립하였다. 본 연구에서는 면직물이 아닌 P/C혼방직물의 정련표백시, 트리에타놀아민을 활성제로 사용하여 아염소산나트륨의 효과에 대해 조사하였으며 최적 처리조건을 얻기 위해서 통계적 분석을 행하였다.

2. 실 험

가. 직물

P/C(67/33)혼방 생지를 구하여 종래에 행하던 효소처리법으로 발호한 후, 25°C RH65%에서 컨디셔닝시켰다. 직물의 규격은 다음과 같다.

- 경사변수 : 60°S
- 경사밀도 : 3,465올/m
- 위사변수 : 60°S
- 위사밀도 : 3,150올/m

○ 중 량 : 90g/m^2

나. 정련표백의 처방

정련표백액은 크게 나누어 정련제, 표백제 및 활성제로 구성된다. 정련제로는 예전의 연구에서 표준화된 자기유화성의 정련제를 2%(부피)농도로 사용하였는데 참고로 이 정련제는 퍼클로로에틸렌(용제로 사용) : 유화제 : 송유(습윤제)의 비가 1 : 4 : 5 이다. 표백제는 Fluka AG에서 제조한 아염소산나트륨(80%)과 활성제로서 TEA·HCl를 각각 사용하여 그 비율을 2 : 1(부피의 비)로 하였는데, 이것도 앞서의 연구에서 확립된 것이다. 실험에 사용된 농도를 정리한 것이 <표 1>이다.

<표 1> 실험계획에 사용된 변수 및 수준

변 수	수 준				
	-1.682	-1	0	1	1.682
표백액의 농도 (% owf)*	0.06	0.20	0.40	0.60	0.74
처리시간 (h)	1.64	3	5	7	8.36
처리온도 (℃)	41.6	45	50	55	58.4

* NaClO_2 : TEA·HCl (2 : 1)

다. 시료의 준비 및 실험계획

실험계획의 독립변수로서 다음의 인자를 선정하였다.

- ① 표백제의 농도(활성제 포함) : x_1
- ② 처리시간 : x_2
- ③ 처리온도 : x_3

정련표백액은 0.1mole/l의 아세트산과 소듐 아세테이트(sodium acetate)를

이용하여 pH4.6으로 완충시켰다. 발효한 직물에서 크기 30×45cm의 시료를 채취하여 준비한액으로 패딩(픽업율 : 100%)한 후, 온도 및 시간을 달리하여 배칭시켰다. 그 후에 시료를 탈염소처리하여 완전히 수세한 후, 건조시켜 25°C, RH 65%에서 컨디셔닝시켰다.

실험계획은 3개의 변수와 5수준으로 하였고 통계적 수분은 회전중심 2차 반응표면분석법을 이용하였다. 변수의 수준과 그에 따른 처리조건들이 <표 1>과 <표 2>에 나와 있다. 3가지 독립변수로 된 실험계획을 분석하기 위해 2차 다항식을 사용했다(식 1).

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^3 b_i x_i + \sum_{i=1}^3 b_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 b_{ij} x_i x_j \quad \dots\dots\dots (1)$$

여기서 y는 측정반응치이고 b_0 , b_i , b_{ii} 및 b_{ij} 는 회귀식의 상수로 i 와 j는 $i < j$ 인 정수이다. 추정회귀식에 대한 적합성을 검정하기 위해서 Fisher의 F검정을 실시하였고, 회귀식에 대한 추정상수들의 유의성을 검정하기 위해 Student의 t검정을 실시하였다. 그 중에서 유의하지 않는 상수들은 빼버리고 유의한 상수들에 대해 다시 계산하여 적합성 여부를 재평가하였다.

실험데이터로부터 얻은 2차 다항식에 대해 정상치(stationary point), 고유치(eigenvalue) 및 고유벡터(eigenvector)를 얻기 위해 정준분석(canonical analysis)을 행하였다. 또한 변수들이 반응에 어떤 영향을 주는지 알아보기 위해 등고선도(contour diagram)를 작성하였다. 마지막으로 백도지수가 최대로 될 만한 예측 처리조건들의 조합으로부터 최적 처리조건을 선정하였다.

라. 시험방법

표백시료에 대한 백도지수는 ACS 1600색 측정장치를 이용하여 Hunter 백도지수를 측정하였고 인장강도는 표준시험법에 따라 Instron인장강도시험기로 행하였다.

<표 2> 처리조건에 따른 측정결과 및 계산된 반응치

시료 번호	표백제 의 농도 (%o.w.f.)	시간 (h)	온도 (℃)	백도지수		강도 (kg/g)		습윤시간 (s)	
				측정치	계산치	측정치	계산치	측정치	계산치
1	0.20	3	55	69.62	70.35	34.65	34.41	114.0	115.28
2	0.60	3	45	70.77	72.03	36.45	35.69	122.0	127.54
3	0.20	7	45	70.03	69.76	35.79	34.27	120.0	119.24
4	0.60	7	55	75.53	75.36	34.15	32.99	105.0	101.88
5	0.20	3	45	69.71	68.39	36.05	35.69	126.0	130.07
6	0.60	3	55	74.70	73.99	34.75	34.41	112.0	112.71
7	0.20	7	55	71.22	71.72	33.96	32.99	111.0	104.45
8	0.60	7	45	73.75	73.41	34.80	34.27	119.5	116.67
9	0.06	5	50	68.09	68.81	33.81	34.89	116.0	116.96
10	0.74	3	50	74.45	74.94	33.88	34.89	113.0	112.64
11	0.40	1.64	50	70.22	70.72	34.20	34.51	138.5	131.41
12	0.40	8.36	50	72.39	73.03	30.34	32.12	105.5	113.19
13	0.40	5	41.6	69.00	70.23	34.38	35.56	126.5	122.74
14	0.40	5	58.4	72.89	73.52	32.50	33.41	93.5	97.86
15	0.40	5	50	71.26	71.88	32.47	32.38	112.5	112.90
16	0.40	5	50	73.28	71.88	32.17	32.38	113.0	112.90
17	0.40	5	50	72.84	71.88	33.10	32.38	113.0	112.90
18	0.40	5	50	71.61	71.88	32.85	32.38	113.5	112.90
19	0.40	5	50	73.06	71.88	31.96	32.38	112.0	112.90
20	0.40	5	50	73.11	71.88	32.10	32.38	113.5	112.90

3. 결과 및 토론

20가지 처리조건에 따른 표백지수, 인장강도 및 습윤시간을 측정하여 정리한 것이 <표 2>이다. <표 3>에는 추정 b값, F값 및 중상관계수 R값이 나와 있다.

<표 3>의 수치중 *로 표시된 값들은 유의한 수치로서 이 값을 가지고 회귀식을 다시 계산하여 F값 및 R값을 구한 것이 <표 4>이다.

백도지수 및 인장강도의 회귀모형에 대한 적합결여 검정을 위해 F값을 계산해보면 99%의 신뢰한계에서 F - 분포표에 나타난 수치보다 작은데, 이는

회귀모형이 적합함을 의미한다. 그러나 습윤시간의 경우에는 계산된 F값이 F - 분포표의 값보다 큰데 이는 회귀모형이 적합하지 않음을 의미한다.

<표 3> 회귀식의 상수

상 수	백도지수	강 도	습윤시간
b_0	72.4999*	32.3821*	112.8993*
b_1	1.8207*	-0.0133	-1.2846*
b_2	0.6868*	-0.7096*	-5.4184*
b_3	0.9776*	-0.6401*	-7.3952*
b_{11}	-0.2703	0.8853*	0.6716*
b_{22}	-0.2579	0.3286*	3.3227*
b_{33}	-0.3851	0.7422*	-0.9189*
b_{12}	0.2362	-0.1625	-0.0625
b_{13}	0.5763	0.1100	-0.4375
b_{23}	-0.1087	0.0775	-0.1875
F 값 (적합성 검어검정)	1.075	12.776	147.53
R	0.9498	0.8284	0.9179

* 유의한 상수들.

<표 4> 회귀식

변 수	회 귀 식	F 값 (적합성검어검정)	R
백도지수	$y_1 = 71.8764 + 1.8271x_1 + 0.6868x_2 + 0.9776x_3$	1.3038	0.9044
강 도	$y_2 = 32.3821 - 0.7096x_1 - 0.6401x_2 + 0.8853x_1^2 + 0.3286x_2^2 + 0.7422x_3^2$	6.5634	0.8236
습윤시간	$y_3 = 112.8993 - 1.2846x_1 - 5.4184x_2 - 7.3952x_3 + 0.6716x_1^2 + 3.3227x_2^2 - 0.9189x_3^2$	74.304	0.9173

<표 5>에는 정상점에서의 반응치와 예측 처리조건들의 조합이 나와 있고, <표 6>에는 고유치와 고유벡터가 제시되어 있다.

<표 5> 정상점에서의 관찰자와 계산치

반응	표백제의 농도, x_1 (% a. w. f.)		시간, x_2 (h)		온도, x_3 (%)	
	관찰치	계산치	관찰치	계산치	관찰치	계산치
백도지수 $y_1 = 133.70$	9.26	44.29	34.60	14.80	211.6	32.32
강도 $y_2 = 31.89$	0.42	0.08	7.11	1.06	51.9	0.37
습윤시간 $y_3 = 126.07$	0.34	-0.32	6.40	0.70	29.9	-4.02

<표 6> 고유치 및 고유벡터

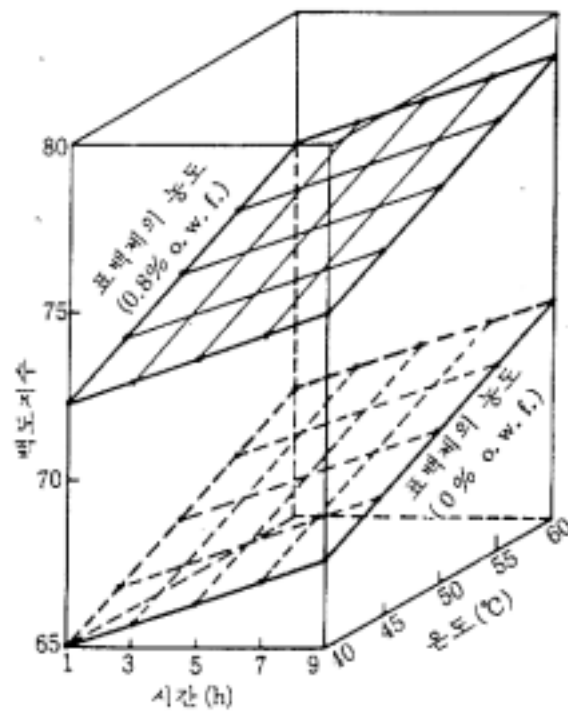
반응	고유치		고유벡터	
백도지수	-0.6563	0.6279	-0.2849	-0.7243
	-0.2381	-0.0201	0.9243	-0.3811
	-0.0189	-0.7781	-0.2539	-0.5746
강도	0.3120	-0.1496	-0.9829	0.1077
	0.7327	-0.2663	0.1449	0.9529
	0.9114	-0.9522	0.1139	-0.2834
습윤시간	-0.9506	0.1340	0.0227	0.9907
	0.7010	-0.9909	-0.0070	0.1342
	3.3250	0.0100	-0.9997	0.0216

가. 백도지수

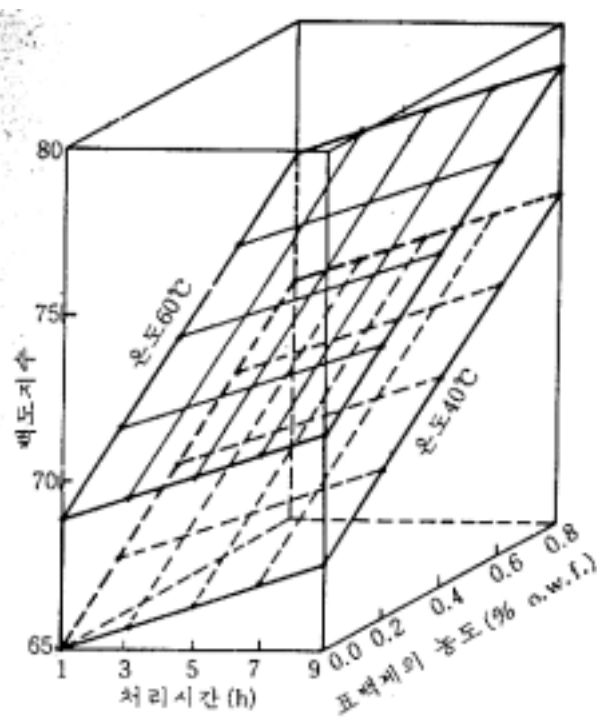
백도지수는 3가지 독립변수 모두에 대해 영향을 받는 것으로 나타났으며 이에 관한 회귀모형 y_1 은 식(2)로 표시된다(표 4 참조).

$$y_1 = 71.8764 + 1.8207x_1 + 0.6868x_2 + 0.9776x_3 \quad \dots\dots\dots (2)$$

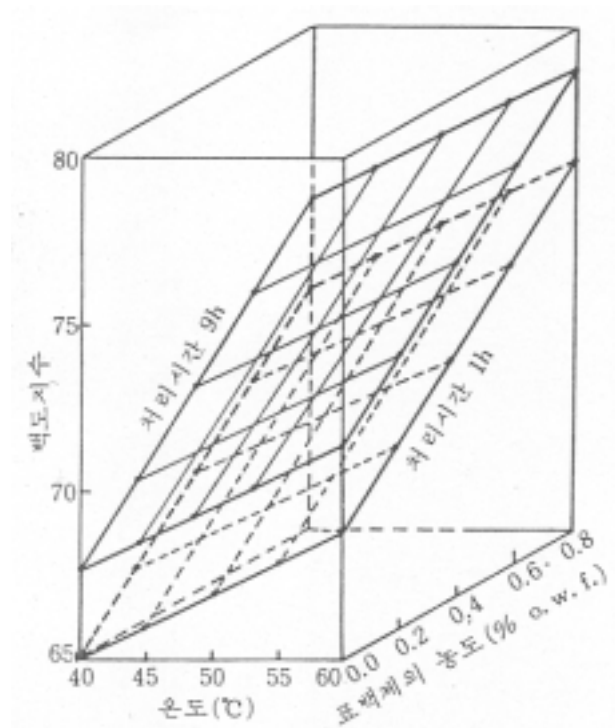
식(2)를 이용하여 반응표면의 등고선을 작성한 것이 <그림 1> ~ <그림 3>이다. 이 그림을 보면 백도지수에 가장 큰 영향을 미치는 것이 표백제의 농도임을 알 수 있다.



<그림 1> 표백제 농도가 일정할 때 처리시간 및 온도에 따른 백도지수의 등고선



<그림 2> 처리온도가 일정할 때 표백제의 농도 및 처리시간에 대한 백도지수의 등고선



<그림 3> 처리시간이 일정할 때 표백제의 농도 및 온도에 대한 백도지수의
등고선

최적점 부근에서의 반응표면에 대한 성질을 조사하기 위해 완전모형에 대한 정준분석을 행하였다. 그 결과로서 백도지수의 경우 모든 고유치가 일값을 보이기 때문에<표 6> 정상점은 최대치로서의 의미를 갖는다. 그런데 백도지수의 이론적 최대치(133.70)를 의미하는 정상점은 표백제의 농도 9.26%, 처리시간 34.6h, 처리온도 211.6°C인 때 예측되는데, 이 수치들로부터 수준값을 계산하면 처음에 설정한 실험수준치에서 보다 훨씬 벗어나 있음을 알 수 있다. 그런데 실험을 통해 얻었던 최대 백도지수는 표백제 농도 2%로 100°C에서 2시간 처리하였을 때로, 그때의 값은 78.2였기 때문에 최적조건의 설정은 이 수치에 근거를 두고 행했다.

각각의 고유치에 대응하는 고유벡터의 경향을 분석한 결과, 78의 백도지수

를 얻기 위한 여러가지 처리조건들이 있음을 알았다.

그 중 일부를 표시한 것이 <표 7>이다.

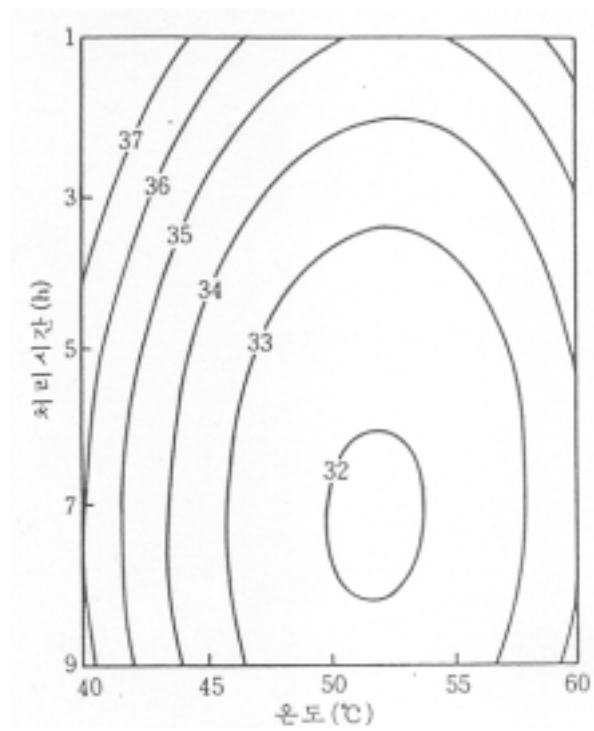
<표 7> 백도지수와 강도의 고유치 및 고유벡터를 고려하여 컴퓨터 계산으로 부터 구한 처리조건

시험 번호	표백제 의농도 (% a.w.f.)	시간 (h)	온도 (℃)	백도 지수	강도 (kg/g)	흡윤 시간 (s)
1	0.750	7.8	53.6	77.08	34.50	105.8
2	0.828	7.7	54.1	77.81	36.00	104.9
3	0.778	7.8	53.8	77.34	35.00	105.5
4	0.873	7.7	53.3	78.20	37.00	104.4
5	0.913	7.7	54.6	78.55	38.00	104.0
6	0.951	7.7	54.8	78.86	39.00	103.7
7	0.823	6.9	55.9	78.00	36.45	99.1
8	0.747	6.6	54.6	77.00	34.89	101.7

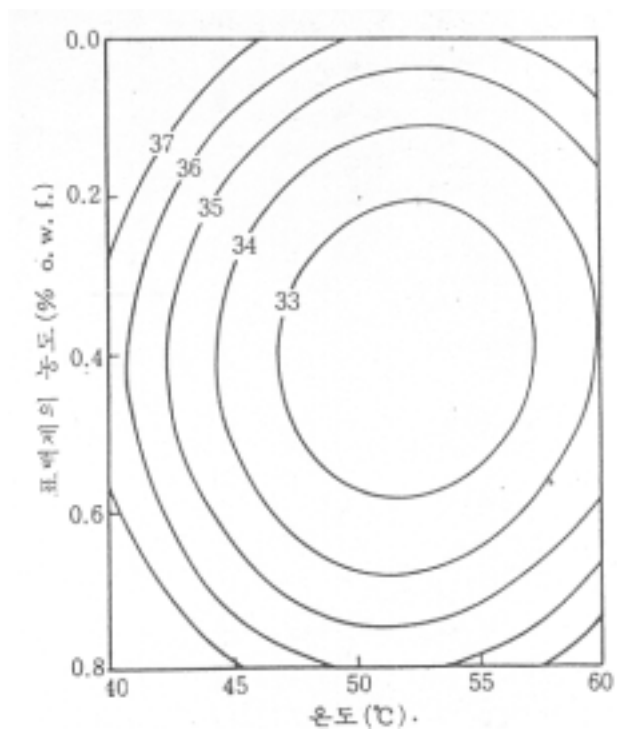
나. 인장강도

인장강도 y_2 에 대해서도 회귀식을 얻었는데<표 4>, 이를 살펴보면 모든 변수들이 강도에 영향을 미침을 알 수 있다. 백도지수의 회귀모형에서와는 달리 강도의 경우에는 2차항이 유의한 것으로 나타났다.

변수의 영향을 평가하기 위해서 등고선을 작성한 것이 <그림 4>와 <그림 5>이다. 회귀모형에 대한 정준분석한 결과, 고유치의 값이 모두 +로 나타났으므로 정상점은 최소치임을 알 수 있다. 최소점(정상점)에서의 인장강도는 31.89kg/g으로 예측되는데, 이 값은 원표에 비해 약 9% 정도 낮은 수치이다. 아염소산나트륨에 의한 표백이 직물의 인장강도에 대해 한계효과(marginal effect)를 갖는 것으로 알려져 있는 점을 생각하면, 본 연구결과는 이러한 사실과 잘 일치하고 있다.



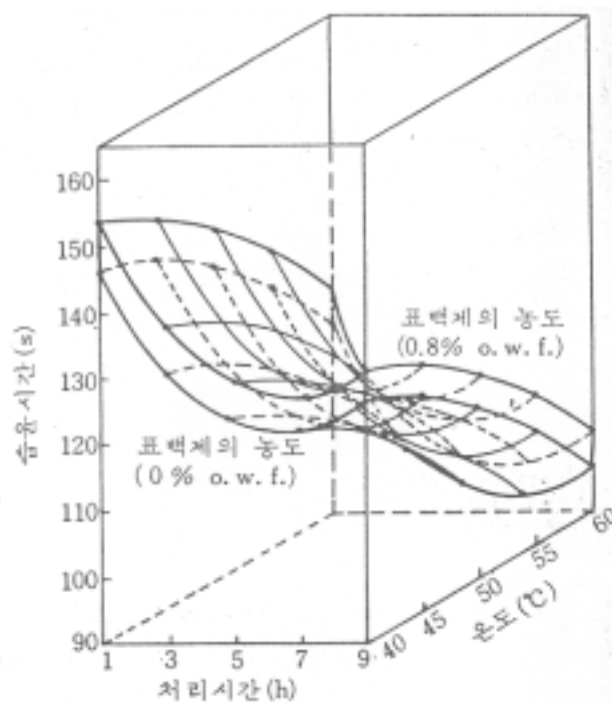
<그림 4> 처리시간과 처리온도에 따른 강도의 등고선



<그림 5> 표백제의 농도 및 온도에 따른 강도의 등고선

다. 습윤시간

습윤시간 y_3 에 대한 회귀식도 <표 4>에 나와 있는데 이 모형은 적합성이 결여되어 있다. 정준분석을 행한 결과, 고유치가 +와 -값을 동시에 갖기 때문에 안부점(saddle point)이 존재함을 알 수 있다. <그림 6>의 등고선도는 안부점을 갖는 전형적인 모형을 나타내고 있다.



<그림 6> 표백제의 농도가 일정할 때 처리시간과 온도에 대한 습윤시간의 등고선

<표 2>에 정리된 습윤시간과 측정치들을 보면 100% 면직물의 경우보다 훨씬 큰 값을 보이는데, 이는 면혼방울이 33%이기 때문으로 생각된다.

4. 최적화

앞에서도 언급한 바와 같이 <표 7>에 제시된 처리조건들로 우리가 생각하는 표백지수값을 얻을 수 있다. 그런데 회귀모형으로 예측한 조건들은 실제

실험에 사용된 아염소산나트륨의 농도보다 훨씬 높은 수치를 보였기 때문에 합리적인 조건을 얻기 위해 <표 7>에서 2가지 처방조건을 선택하여 실험을 실시하였다. 그 결과가 <표 8>에 나와 있으며 이를 토대로 백도지수 78정도 (이 수치는 종래의 정련표백으로 얻었던 결과)를 얻기 위한 최적조건의 처방을 <표 9>에 제시하였다.

<표 8> 표 7의 3과 7의 조건에 대한 실험에서 관찰된 반응치

조건	x_1	x_2	x_3	y_1	
				관측치	예측치
3	0.778	7.8	54.0	78.09	77.34
7	0.823	6.9	56.0	77.09	78.00

<표 9> 최적 백도지수를 얻기 위한 처리조건

처 리 조 건	값
표 백 제 (NaClO_2 :TEA.HCl)	0.8 : 0.4% o.w.f.
처 리 시 간	7~8h
온 도	55℃
조 기 pH*	4.6

註* : 0.1mol/l의 아세트산과 소디움 아세테이트를 사용

<표 9>에 제시된 조건을 보면 비교적 낮은 온도에서 처리되기 때문에 ClO_2 가스가 발생된다 해도 공기오염이나 기계부식의 문제를 발생시키지 않을 것으로 생각되며, 실제 실험실적인 연구에서도 ClO_2 가스의 발생을 패드배스(pad-bath) 또는 배칭직물로부터도 확인되지 않았다. 또한 55℃에서는 표백 반응시, 그 작용에 해를 줄 만한 충분한 열은 발생되지 않는 것 같았다.