

Belfast 가공법

1. 서 론

섬유소직물에 수지가공을 실시하여 방축성이나 방추성 등 의류로서 바람직한 좋은 성질을 부여하는 것은 근래에 와서는 극히 일반적인 가공 수단이다.

요소나 Melamine과, Formaldehyde 또는 이것들로부터 출발하여 제조된 일련의 Aminoplast계 화합물, 환연하면 환상 ethylene요소, Triazone, Urone, Triazine 등의 Dimethylol을 사용하는 수지가공제품은 많은 개량을 거쳐 왔으나 아직도 몇 가지의 결점이 남아 있다.

즉 이러한 수지는 반복세탁에 의하여 점차로 탈락하는 것을 방지할 수 없기 때문에 수지중에 함유하고 있는 염기성 질소는 가공 직후에는 일단 봉쇄되어 있어도 후에 세탁욕중의 염소의 작용을 받아 황변되거나 Scorch에 의한 강력저하등의 폐해가 있다.

의류중에서도 소비량이 많고 세탁을 많이 하는 Y-Shirt지 등의 수지가공은 이러한 결점 때문에 거의 이용되지 않았다.

한편 합성섬유의 발전에 따라, 합섬혼방의 직물 특히 Polyester와 면혼방의 직물이 Easy-Care성 때문에 Y-Shirt업계에 급속히 활기를 띄우게 되었다. 그러나 면의 적도의 흡습성에 의한 입었을 때 좋은 기분등은 혼방함으로써 현저히 감쇄되고 더러움이나 먼지가 쉽게 흡수되는 결점이 있어, 면포에 대하여 재고하게 되었고 혼방과 동등한 성질을 가공에 의하여 면포에 부여코자 하게 되었다.

2. 습방추성의 향상방법

Polyester 혼방면포와 재래의 수지가공면포를 WW성의 면에서 비교할 때 혼방품의 방추성은 습윤상태에서도 거의 저하하지 않는데 반하여 수지가공면포의 건습의 차는 상당히 있어 습윤시 생긴 주름은 회복하기 어려우므로 착용중에는 비교적 양호해도 세탁후에는 세탁중에 생긴 주름이 잔류하여 Iron을 하지 않으면 입을 수가 없게 된다.

습윤시의 방추성을 향상시키는 가공방법으로서 수지를 대량으로 사용해서 섬유상에 부착하는 수지량을 증가시키는 방법이 있으나 이 수단에 의하면 건방추성의 향상에 따라 습방추성도 상당히 향상하나 제품의 강하저하가 현저하고 촉감도 조경화하는 결점이 있다. 또한 반복세탁에 의하여 수지탈락이나 염소상해도 사용수지의 증가에 따라 크게 된다.

습방추성을 향상시키고 내세탁성이나 내염소성도 개량시키는 수법으로서 연구되어 실용화된 것은 습윤상태에 있어서 면섬유소에 가공제를 화학적으로 결합시키는 방법이다.

습윤시에 있어서 섬유소의 반응 및 습방추성에 관해서는 다수의 논문이 있으나 여기에서는 생략하기로 하며, 이것을 실용화해서 공업화한다고 하면 사용할 수 있는 가공제는 비교적 한정되어 있다.

가공제로서 필요한 요건은 이관능 또는 다관능의 화합물일 것, 즉 섬유소 분자간 가교가 가능하고 또 관능기의 일방이 결합하면 타방의 반응이 저하하니까 이 반응성의 저하가 현저하지 않아야 하며, 분자쇄가 너무 길면 가교결합을 해도 효과가 적으므로 적당한 길이를 갖어야 한다.

가교결합의 필요성에 대해서는, 구조가 극히 유사하면서 일방은 이관능성, 타방은 일관능성인 Epichlorhydrin과 Glycidol를 선정해서 동일 조건으로 섬유소와 반응시켜 보면 알 수 있으며, 그 성능을 비교하면 표 1과 같다.

<표 1> 가교성이 처리포의 성능에 미치는 영향

	Epichlorhydrin	Glycidol
重量增加率 (%)	3.07	9.07
銅安溶出量 (%)	1.0	21.8
緯引張強力 (Kg)	8.2	10.8
緯乾防黴率	98	75
緯濕防黴率	121	106

(註) Epichlorhydrin Glycidol
 $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{O} \quad \text{Cl} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{O} \quad \text{OH} \end{array}$

시험포 ; Broad Cloth

가공방법 ; NaOH 14% Pad

Epichlorhydrin 20% CCl₄ 용액

Glycidol 14% 수용액 침지

20°C에서 23hr.반응

이 결과로부터 습방추성의 향상에는 가교결합이 유효하고 필요하다는 것을 추론할 수 있다고 본다.

관능기의 반응성은 처리시의 PH나 촉매의 종류, 처리습도등에 의하여 좌우되나 섬유소섬유가 현저한 손상을 받거나 관리가 극히 곤란한 조건에서 처리하지 않으면 안되는 것은 물론 부적격이다.

실용 가능한 조건하에서 반응하고 또 내구성이 있는 결합을 할 수 있는 관능기를 두개 이상 가지고 있는 화합물은 Diepoxide, Halohydrin류, Divinylsulfone류, Formaldehyde와 같은 Aldehyde류 등이 실용화되고 있다. 기타 Cyanuryl Chloride(C₃N₃Cl₃), Ethylene imine[(CH₂)₂NH] 등을 말단기에 갖는 화합물도 양산화되면 사용가능하다.

이러한 화합물에는 Alkali성에서 섬유소와 반응하는 것과 산성에서 반응하는 것과 산성에서 반응하는 것이 있다. 산성 습윤상태하에서의 반응에는 일

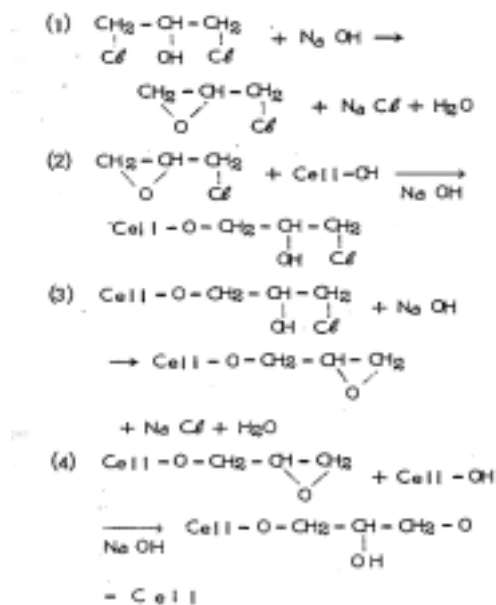
반적으로 상당히 강한 농도의 산을 필요로 하나 면섬유소는 산에 대한 내성이 별로 없으므로 처리에 의한 필요이상의 강력저하가 문제시된다. 따라서 안가이며 유효한 섬유소의 팽윤제인 가성소다를 반응에 이용할 수 있는 화합물이 실용상 유리하다.

3. Belfast가공의 반응기구

Belfast는 상기를 고려한 America의 Deering Milliken Research Corp에서 개발한 가공방법이다. 이 종류의 가공방법으로서는 선구자인 동시에 가장 진보된 것이며 세계 각국에서 특허의 분권을 얻어 가공을 행하고 있다.

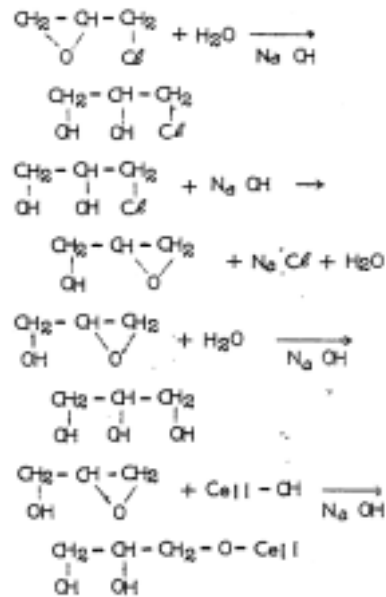
Belfast의 가공제는 Halohydrin류를 사용하며 그의 특허(I)(America특허 2,985,501 , 소화35-5250등)는 광범위하게 이 종류의 가공제를 망라하고 있으나, 대표적인 예로서, Dichloropropanol(이하 DCP라 함)에 대한 반응의 진행은 표 2와 같다.

<표 2> DCP와 섬유소와의 반응



습윤상태의 반응이어서 반응계에는 물이 공존하므로 물과는 다른 다음과 같은 부반응을 일으킨다.

<표 3> DCP와 물과의 반응

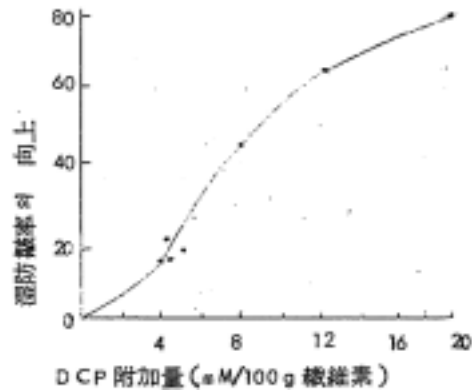


이 경우에는 섬유소와 가교를 일으키지 않으므로 될 수 있는 한 유해한 부반응을 일으키지 않게 가공조건을 선정할 필요가 있으나, DCP는 물에 지나치게 용해되지 않고 더구나 DCP와 가성소다와의 반응결과 생기는 Epichlorhydrin은 거의 물에 불용이므로 독특한 가공방법을 채용함으로써, 반응은 거의 물과 이상에서 행해져 충분히 관리된 조건하에서는 이 반응은 실제상 거의 일어나지 않는다.

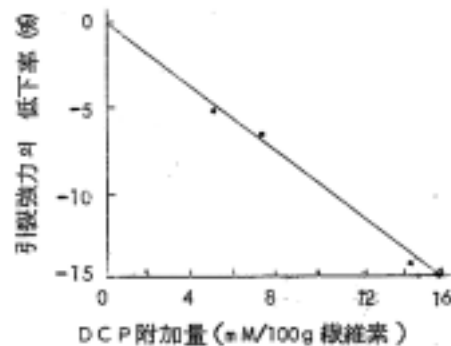
DCP의 섬유소 부착량과 습방추성의 향상 및 인열강력 저하와의 관계를 도시하면 그림 1 및 그림 2 와 같다.

다음 그림에 부착량의 증가와 습방추성의 향상 및 인열강력의 저하는 거의 비례관계가 있으며, 부가시킨 DCP가 유효하게 가교결합을 해서 기여한다

는 것을 추찰할 수 있다. 이에 대해서는 본시험외에 DCP와 가성소다와의 반응에 대해서 D.Fiebig의 보문(2)이 있으며, 같은 결과를 얻었다는 것을 알 수 있다.



<그림 1> DCP부가량이 습방추출의 향상



<그림 2> DCP부가량의 증가와 인열강력의 저하

Belfast가공법의 특장의 하나는 부반응을 없게 해서 유효하게 반응시키는 가공방법이라는 것은 전술한 것과 같으나, DCP를 사용하는 구특허(3)(영국 특허 696282)는 거의 실용화되지 않았고 Belfast가공법에 의해서 처음으로 성공한 것도 구특허의 방법으로서서는 부반응이 일어나 유효한 가교를 생성하기 어렵기 때문이라고 생각된다. 양자의 가공방법의 상세한 차이는 특허를 참조

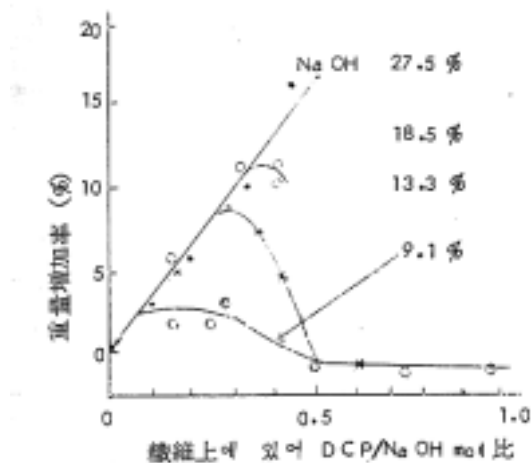
하여야 하나 구방법에서는 최적에 의한 방법을 채용하고 있는데 반하여, Belfast가공에서는 Xylol에 의한 Coating방식에 의하여 반응계의 수분을 필요 한도내로 하는, 즉 이상간 계면에서의 반응방식을 취하는 점에 현저한 차이가 있다.

반응에 관여하는 물질을 섬유소, 가성소다, DCP 및 물이며 이것들의 상호 간에는 양적으로 최적조건이 존재하는 것은 당연하다. 동시에 습도와 반응시간의 인자가 관여한다는 것은 일반의 화학반응에 공통적이며, 습윤상태의 반응에서는 건열처리에 비하여 온도는 낮고 시간은 길게 된다.

Belfast반응과정에 있어서 가성소다는 촉매인 동시에, 반응에 관여해서 소모되는 것으로 사용량은 성능에 크게 영향을 미친다. 가교반응에는 DCP 1mol에 대하여 소비되는 가성소다는 2mol이나 그외에 개환촉매로서 Alkali가 필요하다.

섬유상에서 DCP와 가성소다의 양을 여러 가지 비율로 반응시켜 반응후의 섬유 중량증가율을 구하여 보면 그림 3과 같으며, 이 그림으로부터 반응을 일으키는 유효한 약품 사용량의 비는 가성소다 1mol에 대해서 DCP 0.5mol이하, 즉 DCP 1mol에 대하여 가성소다는 2mol이상이 필요하다는 것을 알 수 있다. 가성소다가 2mol이하의 경우에는 중량의 증가는 볼 수 없고, 이 경우에는 가교에 의한 부가는 일어나지 않는다고 생각된다.

한편 다음 문제는 중량의 증가가 전부 가교에 관여여부이다. 즉 어떤 조건 하에서는 Epichlorhydrin의 Polymer를 생성하여 장쇄로 될 가능성은 G..D.Ferrante의 보문(4)의 실험결과에 의하여 명확히 되었으며, 또 고농도의 Alkali를 작용하는 반응은 면섬유소일지라도 필요이상의 강력저하를 일으킬 위험성이 있다.



<그림 3> 섬유상의 DCP, NaOH mol비와 중량증가율

여기에서 섬유에 부가시킨 DCP 및 가성소다의 비를 거의 일정하게 해서 사용농도가 성능에 미치는 영향을 보면, 농도가 증가함에 따라 중량은 증가하고 강력은 저하하나 습방추성의 향상은 가성소다 농도 약 14%에서 최대에 달하고 그 이후는 향상되지 않는다는 것을 알 수 있다.

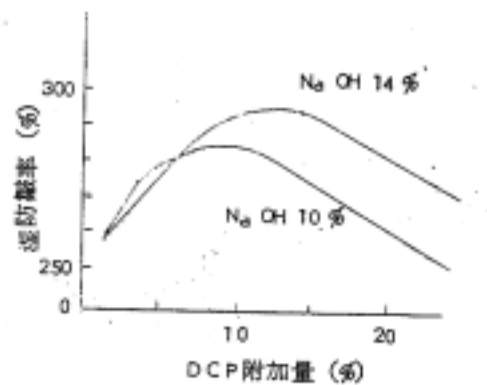
<표 4> 처리농도가 성능에 미치는 영향

Na OH 濃度 (%)	9.1	13.3	18.5	27.5
DCP 附加量 (磅)	12	20	25	50
纖維上의 DCP / Na OH mol 比	0.25	0.24	0.26	0.35
重量增加率 (%)	1.6	8.4	10.9	17.1
緯引張強力 (Kg)	9.0	8.4	6.7	6.5
濕防 蔽率	117	139	136	134

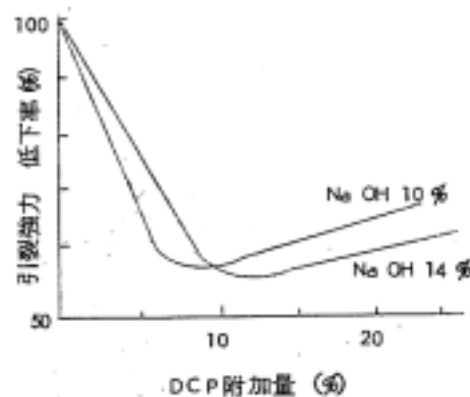
이 결과로부터 유효한 가성소다의 농도는 DCP와의 mol비를 약 1:4로 할 경우에 약 14%가 적당하며 그 이상 농도를 증가시켜도 방추성에는 유효치 않은 측쇄가 생기는데 지나지 않는다고 생각된다.

적정한 조건을 이용해서 유효하게 작용시킬 때도 강력저하는 피할 수 없으므로 그 이상의 저하는 될 수 있는 한 적은 조건을 선정할 필요가 있다.

습방추성 및 인열강력의 변화를 가성소다 10% 및 14%의 경우에 대하여 DCP의 섬유부가량을 변화시켜 도시하여 보면 그림 4 및 그림 5와 같이 되고 양 그림의 Peak에 해당하는 DCP의 부가량은 거의 일치한다.



<그림 4> DCP부가량과 습방추율의 향상



<그림 5> DCP부가량과 인열강력의 저하

DCP와 섬유소와의 반응은 온도에 의하여 촉진된다. 예컨대 Epichlorhydrin과 섬유소와의 반응에 대해서는 온도가 높을수록 반응이 촉진된다는 것이 McKelvey의 보문(5)에 나타나 있다. 이 표에는 DCP용액을 사용하는 것 보다

순 DCP을 사용하는 편이 일반적으로 반응성이 높다는 것을 나타내고 있다.

<표 5> Epichlorhydrin과 Cellulose와의 반응에 미치는 온도, 시간의 영향

時間 (min)	純 Epichlorhydrin		Epichlorhydrin 20% CCl ₄ 溶液			
	反應溫度	25°C	50°C	25°C	50°C	65°C
15	重量増加例	0	5.3	0	2.0	4.2
30		1.9	12.3	0	11.5	12.8
45		2.3	17.2	0	9.1	19.3
60		1.6	21.3	0.1	11.9	22.9
90		2.1	25.1	0.8	17.8	26.2
120		5.0	26.3	2.8	19.9	27.5
180		7.9	26.8	3.2	32.5	31.6
240		11.2	29.1	6.8	37.0	28.5

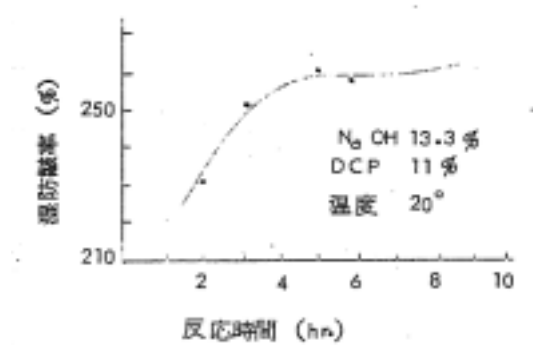
4. 생산상의 문제

실생산에 있어서 반응온도와 시간의 관리는 극히 중요한 문제로 등장하게 된다. 온도가 높은 편이 시간은 단축되나, 중량증가에도 반드시 유효한 작용을 하지는 않는다는 것은 전술한 바와 같으며, 유효작용의 정척의 하나로 상정될 수 있는 습방추도를 예로 취하면 어느 시간에 있어서 습방추성의 치는 평형에 달하고 그 이상 시간을 경과해도 방추성의 향상은 거의 없다.

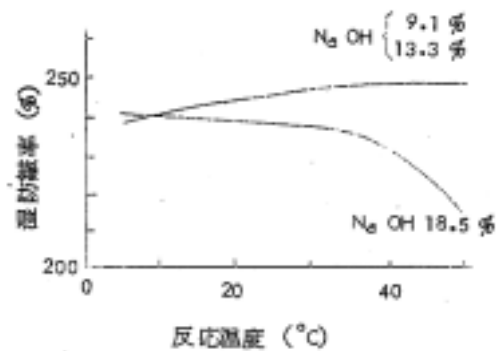
반응온도가 높은 경우에는 습방추성 향상의 평형시간이 단축된다. 전술한 바와 같이 DCP 및 Alkali의 사용량이 과잉으로 사용할 경우에는 유해한 부반응을 일으키므로 가성소다의 농도가 높고 반응온도도 또한 높을 때에는 강력저하를 일으킬 뿐 아니라 습방추성도 향상되지 않는다.

Belfast가공은 이상과 같은 제조건 즉 가교제 및 Alkali의 적정 사용량과 방법, 반응온도와 시간을 충분히 관리함에 의하여 성립하는 것으로, 이렇게 함으로써 재현성이 높은 가공효과를 얻을 수 있는 것이다. 습윤의 반응만으로

는 습방추성은 향상하나 건방추성의 향상은 거의 없어, Belfast가공에서는 건방추성의 향상을 위하여 특수한 고려를 하고 있다.



<그림 6> 반응시간과 습방추율



<그림 7> 반응온도와 습방추율

이 가공 제품의 일반적인 성적을 통상의 수지가공 제품과 비교하면 건방추성보다 습방추성이 높은 것이 특징이며 동시에 건방추성도 수지가공 제품에 손색이 없다. 또한 내세탁성, 내염소성이 있어 반복세탁에도 염소장해의 걱정은 전혀 없다.

또 입었을 때 기분이 좋고 더러워지지 않는 점에서는 Polyester 면혼방품보다 우수하며, 특히 Polyester혼방은 합섬의 열가소성 때문에, 상온 세탁에서는

WW성에 변함이 없으나 고온 세탁에서는 WW성이 극도로 저하하는데 비하여 Belfast가공 제품은 고온에서 세탁해도 WW성은 거의 변하지 않는다.

가공중에서 가장 적으나, Polyester 면혼방에 비하면 동 조직의 직물에서는 그 절대치가 낮은 것은 부정할 수 없으며, 용도별로 실용허용최저기준치 (Minimum Performance Requirement Standards)을 정하여 실용에 지장이 없는 것을 생산출하하고 있다. 특히 Y-shirts의 Collar 등 다른 성능보다 강력을 요하는 부분에 사용하는 것은, 동종의 직물로서 가공도를 변화시킨 것이나, 동일 조직의 합섬 혼방직물을 사용하여 보강시킨 것인, 또는 다른 강력을 가진 조직의 직물을 사용하겠끔 추장하고 있다. 그러나 이러한 특수예를 제하고 일반적으로 강력의 점에서 실용화 문제가 생기는 일은 없다.

<표 6> Belfast 가공포의 일반성능

	Belfast 加 工	樹脂加工
引張強力 (未加工布 100)	60	75
引裂強力 ()	65	75
乾防皺率 (加工品)	250 ~ 270	260 ~ 280
乾防皺率 (F-3洗濯 5回後)	240 ~ 260	230 ~ 250
濕防皺率 (加工品)	270 ~ 300	220 ~ 240
濕防皺率 (F-3洗濯 5回後)	270 ~ 300	220 ~ 240
W & W (Line dry)	4.5	3.5
W & W (Tumble dry)	4.5	4.0

5. 결 론

Belfast는 수출시장에서 높이 평가되고 있음에도 불구하고, 한국, 일본에서

는 Polyester혼방품이 Boom에 눌러 많이 이용되지 않았으나, 고급화와 실용화의 양면을 겸비하고 있어 소비자의 기대에 부응하는 제품이 나오리라고 확신한다.