Journal of the Korean Society of Dyers and Finishers
Vol. 14, No. 3, pp.53~58(2002. 6)

〈研究論文(學術)〉

TiO_2/PEG처리 면직물의 특성

[1]김정진 · 장정대

부산대학교 의류학과

(2002. 4. 13. 접수/2002. 5. 24. 채택)

Properties of cotton fabric treated with TiO_2/PEG

[1]Jeong-Jin, Kim and Jeong-Dae, Jang

Dept. of Clothing & Textiles, Pusan National University, Busan, Korea

(Received April 13, 2002/Accepted May 24, 2002)

Abstract—Cotton fabric was treated with TiO_2-PEG600 mixed solution by pad-dry-cure and wet-fixation process to improve the performance properties as well as antibiosis effect and its laundering durability. In this paper, the effects of concentration of TiO_2/PEG and fixation process were investigated on laundering durability and properties of cotton fabric treated with glyoxal. As the concentration of TiO_2/PEG increased fixation, W.I., K/S of treated cotton fabric increased. Application of wet-fixation method provided a further improvement in fixation, laundering durability of treated cotton fabric.

Keywords : *TiO_2, PEG, PDC(pad-dry-cure), WF(wet-fixation), Cotton*

1. 서 론

이산화티탄은 초미립자 형태의 무기안료로 광학적으로 자외선을 산란시켜 투과자외선량을 감소시키는 물질이며[1], 열역학적으로 안정하고, 무독성이며 자외선 차단 능력이 뛰어나 화장품의 자외선 차단제, 자외선 차단용 페인트, 높은 굴절률을 이용한 광학기기의 도파광(waveguide)과 비반사 코팅막, 렌즈 첨가제 등의 생활용품 제조에 널리 사용되고 있다. 최근에는 이산화티탄의 강유전 특성 때문에 전자세라믹 소자의 근간재료, 광촉매의 재료, 산화물 반도체 산소 센서 및 필터 재료 등 고기능성재료 그리고 방사성 폐기물 제거, 다이옥신 등 환경물질 제거 및 귀금속 회수 등 그 용도가 크게 확대되고 있으며 국내 시장도 연간 약 2천억에 이르고 있다[2]. 섬유에 있어서는 주로 폴리에스테르섬유에 소광제로 이용하는 연구가 이루어지고 있으나[3~4], 면직물에는 가공시의 어려움과 세탁후의 내구성 등[5]으로 인하여 면직물의 가공처리에 대한 연구는 미진한 실정이다. 그러나 폴리에스테르는 분자구조중에 방향환을 가지고 있기 때문에 300㎚이하에서 자외선 흡수가 일어나지만 면섬유는 분자구조상 이러한 흡수가 일어나지 않는다. 그러므로 PET, P/C, Nylon 직물에 비해 면직물은 섬유 자체의 자외선 차단효과가 떨어지고[6], 자외선에 의해 가장 많이 노출되는 여름용 옷감소재로 사용되기 때문에 자외선 차단의 필요성과 함께 신체에 바로 접촉하는 일이 가장 많은 소재인만큼 항균성을 포함한 위생성 등 기능성이 가장 필요한 소재이다.

[1]Corresponding author. Tel. : +82-051-510-3498; Fax.: +82-51-583-5975 ; e-mail :kj2@kebi.com

자외선 차단능과 함께 MRSA, 인풀루엔자 등에 대한 항균성, 방오성 등의 기능을 가진 이산화티탄을 면직물에 후처리가공을 하여 이산화티탄의 특성이 면직물에 효율적으로 나타나는가를 검토해 보고자 한다. 따라서 면직물에 후처리 가공을 하기 위해서 이산화티탄을 균일하게 분산시키는 분산매로 폴리에틸렌글리콜을 사용하여 분산과 동시에 면에 팽윤을 부여하여 이산화티탄의 흡착이 용이하도록 하였다. 폴리에틸렌글리콜은 이산화티탄을 분산시키는 알키드 수지의 제조원료로 이용되며 분자량이 600~20,000인 경우 enthalpic substance의 하나인 상변이 물질(phase change materials)에 포함되는데, enthalpic substance는 온도변화에 따라 자체에 열에너지를 축적 또는 방출하는 성질을 지니고 있다[7]. 이 분산액에 글리옥살 가교제를 함께 사용하여 가교를 부여함과 동시에 기능성 향상을 도모하고자 하였다. 글리옥살은 가장 간단한 dialdehyde로 Gonzales에 의해 면의 가공제로 연구되었고, 일반적인 방추 가공제인 N-methylol이나 formaldehyde와 같이 산촉매에 의하여 셀룰로오스와 아세탈을 형성하면서 가교를 형성하며 다른 가공제에 비해 낮은 온도에서 섬유와 가교결합이 가능하다[8].

또한 가공액의 흡착향상과 함께 물성저하를 억제하기 위하여 일반적인 PDC(pad-dry-curing)법과 WF(wet-fixation)법을 사용하여 비교하여 보았다. 습식고착(Wet-fixation)은 Hollies와 Getchell[9]에 의해 처음으로 제안된 방법으로 가공제가 섬유표면에 축적되지 않고 섬유내부로 균일하게 침투하도록 하는 방법이다[10]. PDC방법은 처리액의 부착량이 과다하여 건조공정에서 수지의 migration이 일어나기 쉽고 가교결합의 분포가 고르지 않게 됨에 따라 가공포의 물리적 성질을 저하[11]시키는 단점이 있는데 이를 막기 위해 미세구조를 열어줌으로써 팽윤된 상태를 유지하고 반응의 균일성을 높여 장력분포를 원활하게 해 주는 것이 중요하다[10]. 팽윤상태에서 도입된 가교결합은 PDC법에 의하여 도입된 가교결합보다도 결정영역에 가까운 위치에 형성되어 섬유는 반응시의 팽윤상태에서 안정화되기 때문에 흡수팽윤성이 되어 물속에서 탄성화되기 때문에 wet-crease recovery가 크게 향상되고 수분이 쉽게 들어갈 수 있는 영역에는 가교결합이 존재하지 않으므로[11] dry-crease recovery는 낮아지는 특성이 있다.

따라서, 이 연구는 PEG에 이산화티탄을 분산시켜 고착한 직물의 특성과 내구성을 확인해 보고 PEG와 이산화티탄처리 면직물의 기능성 향상에 대한 연구에 앞서 효율적 고착처리 방법과 가공처리포의 특성에 대해서 알아보고자 한다.

2. 실 험

2.1 시료 및 시약

시료는 한국의류시험검사소에서 구입한 KS K 0905 규정의 표준 백면포로 경·위사 번수 30×36Ne, 밀도 140×135/5㎝, 중량이 100g/㎡인 평직물을 정련하여 사용하였다.

이산화티탄(TiO_2)은 Powder형으로 입자크기 0.2~0.5㎛인 것을 (주)G2K에서 구입하여 사용하였고, 팽윤제로는 Polyethyleneglycol(PEG, #600, SHINYO PURE CHEMICALS CO., LTD., JAPAN), 가교제로는 Glyoxal Solution in Water (40%, YAKURI PURE CO., LTD., JAPAN), 유연제로는 Silicone softener Q2-8031 Emulsion (DOW CORNING), 촉매로는 Aluminum Sulfate (YAKURI PURE CO., LTD., JAPAN), 비이온계 면활성제는 Triton X-100(SHINYO PURE CHEMICALS CO., LTD., JAPAN)을 모두 1급 그대로 사용하였다.

2.2 가공방법

무기계 안료로 사용되는 이산화티탄을 PEG에 1:1비율로 분산콜로이드(dispersion colloid)를 만든 뒤, 분산액을 5, 10, 20, 30, 40%, 글리옥살 5%, 유연제 1%, 비이온계면활성제 0.1%(이상 o.w.b), 촉매 0.1%(o.w.f)의 비율로 욕비 1:20의 가공액을 만들어 사용하였다.

2.2.1 PDC(pad dry cure)법

가공욕은 2dip-2nip방식으로 wet pick up 97±3%로 한 뒤, pin frame에 고정시켜 85℃에서 5분간 건조, 140℃에서 2분간 큐어링 후, 40℃의 흐르는 증류수에 30분 동안 수세하고 풍건하였다.

2.2.2 WF(wet fixation)법

2.2.1의 조건과 같이 패딩한 시료를 polyethylene bag에 넣어 밀봉하여 85℃에서 60분간 처리한 후, pin frame에 고정시켜 125℃에서 2분간 큐어링 후, 40℃의 흐르는 증류수에 30분 동안 수세하고 풍건시켰다.

2.3. 측정 및 분석

2.3.1 가공제 부착량 측정

$$Add\text{-}on(\%)=[(W_1-W_0)/W_0]\times 100$$

W_0 : 가공전의 건조시료의 무게
W_1 : 가공후의 건조시료의 무게

2.3.2 내세탁성

KS K 0430 A1법에 준하여 30회까지 반복세탁 실험하였다.

2.3.3 백도

Spectrophotometer CM-508i(MINOLTA Co., Ltd. JAPAN)로 D65광원, 10°시야에서 가공직물의 앞면과 뒷면 등, 다섯 부분을 측정하여 CIE 3자극치 X, Y, Z로 백도(Berger 76)를 계산하여 세탁 후의 백도변화를 비교하였다.

$$Whiteness\ Index(W.\ I.)=3Z-3X+Y$$

2.3.4 반사율

Spectrophotometer CM-508i(MINOLTA Co., Ltd. JAPAN)로 520㎚조건에서 가공직물의 앞면과 뒷면 등, 다섯 부분의 표면 반사율을 측정하여 평균값을 구하고 각 부분의 표준편차를 구하여 균일한 가공여부를 보았다.

평균값은 Kubelka- Munk식으로부터 K/S값을 계산하였다.

$$K/S=\frac{(1-R)^2}{2R}$$

K : 가공직물의 흡광계수
S : 가공직물의 산란계수
R : 표면반사율

2.3.5 열중량분석

열중량분석기 Seiko SSC-5200을 사용하여 Ar 기류하에서 Sample size 25±5㎎, Scan range RT~700℃, Ramping rate 20℃/min조건으로 중량 손실을 측정하였다.

2.3.6 주사전자현미경 관찰

처리직물을 Au코팅한 다음 주사전자현미경(HITACH S-4200, Japan)으로 5kV의 전압을 걸어 시료의 표면상태를 5,000배로 관찰하였다.

2.3.7 적외선 분광분석

Bruker IFS 66(Germany)를 이용하여 시료 표면의 전체 반사광으로부터 흡수 스펙트럼을 얻는 방법인 ATR법을 이용하였다[12].

2.3.8 X-ray 분석

Rigaku D/Max-2400(Japan)를 이용하여 2Θ를 10°부터 35°범위를 2°/min속도로 Cu-K_α선에 의한 X-선 회절곡선을 얻었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 농도에 따른 변화

TiO_2/PEG의 농도에 따른 부착량과 반사율, K/S를 Table 1에 나타냈다.

농도가 증가함에 따라 고착율은 상승하였다. PDC법보다는 WF법이 TiO_2/PEG를 보다 많이 고착시켰는데, 이는 미세구조가 좀 더 팽윤되어 TiO_2/PEG의 부착량이 늘어난 것으로 보인다. 백도에 있어서는 미처리 시료보다 높은 지수를 나타냈는데 이는 이산화티탄이 백색안료이기 때문에 처리된 시료에 있어서는 당연한 결과라 할 수 있다. K/S도 미처리 시료보다는 높으나 농도간에 유

Table 1. Characteristics of TiO_2/PEG treated cotton fabrics by PDC and WF methods

Method	Control	PDC					WF				
Concentration (TiO_2/PEG)	-	5	10	20	30	40	5	10	20	30	40
Fixation(%)	-	12.24	10.66	12.50	13.89	18.10	11.21	18.37	18.80	21.64	20.69
W.I.	79.70	97.71	97.69	101.90	101.82	98.52	95.55	99.50	100.36	100.75	99.87
Standard divariation of reflectance(%)	0.606	0.669	0.402	1.412	0.923	1.007	0.942	0.761	0.956	1.401	1.178
K/S	27.97	36.01	35.90	37.95	38.05	36.76	35.51	37.36	37.68	37.99	37.79

Fixation(%)=(add on/pick up)×100

의한 차이는 보이지 않았다. 또한 불특정한 지역의 반사율 표준 편차로 가공시료의 얼룩을 볼 수 있는데 방법이나 농도에 관계없이 처리된 시료 모두 1±0.5이내의 수준으로 이산화티탄의 고른 부착결과를 보였다.

Fig. 1과 Fig. 2는 반복세탁에 따른 PDC법과 WF법의 백도 변화를 나타냈다. 1회 세탁 후에는 PDC법이나 WF법 모두 큰 감소를 보이다가 5회 세탁 후에는 백도지수가 다시 높아진 뒤 세탁 횟수가 반복됨에 따라 백도의 감소가 차차 진행되는데 이는 백도 지수 10정도의 감소수준이며 TiO_2/PEG가 다소 탈락한 경향도 있지만 세탁으로 인한 면직물 황변의 영향도 작용한 것으로 보인다.

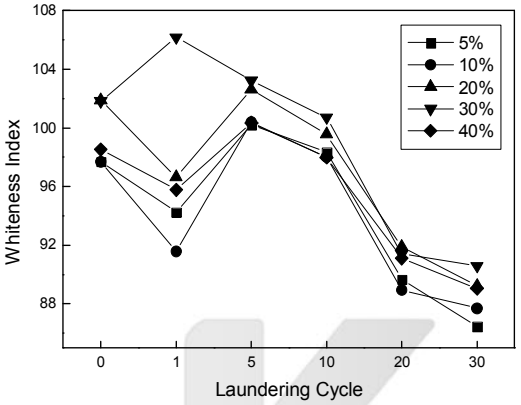

Fig. 1. W.I. of cotton fabrics treated with TiO_2/PEG by PDC method.

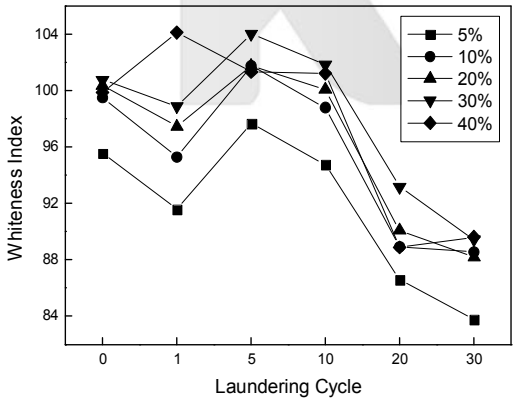

Fig. 2. W.I. of cotton fabrics treated with TiO_2/PEG by WF method.

3.2 열중량분석

Fig. 3과 4는 PDC법과 WF법의 TGA거동을 나타냈다. 미처리 면은 700℃에서는 모두 연소되고 재만 남는데 비해 이산화티탄은 1640℃에서 융해하고 3000℃이상에서 분해하기 때문에 700℃에서는 다른 모든 가공제와 면은 연소되고 이산화티탄만 재로 남게 된다. 따라서 700℃에서의 세탁 전과 30회 세탁 후, 재의 비율정도를 비교하여 이산화티탄이 30회 세탁 후에도 어느 정도 남아 있는가를 살펴보았다. 두 방법 모두 30회 세탁 후에도 이산화티탄이 상당 부분 남아있음을 알 수 있었고 또한 두 방법의 비교에서는 WF법이 PDC법보다 세탁 전이나 후 모두 이산화티탄이 더 많이 부착되어 있음을 알 수 있었다.

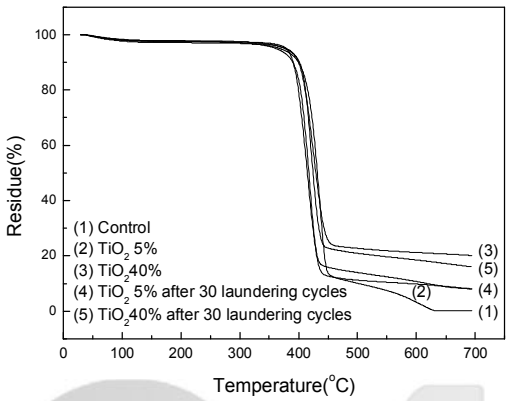

Fig. 3. TGA curves of cotton fabrics treated with TiO_2/PEG by PDC method.

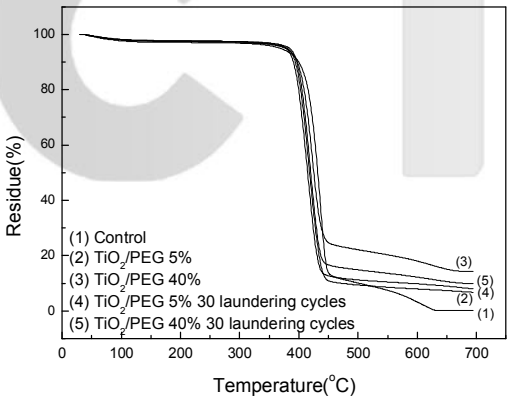

Fig. 4. TGA curves of cotton fabrics treated with TiO_2/PEG by WF method.

3.3 표면 관찰

Fig. 5는 TiO_2/PEG처리 면직물의 표면형태 변화모습을 SEM으로 관찰한 결과이다. TiO_2/PEG의 농도가 높아짐에 따라 표면에 이산화티탄이 더 많이 부착되어 있음을 알 수 있다. 고착방법에 따

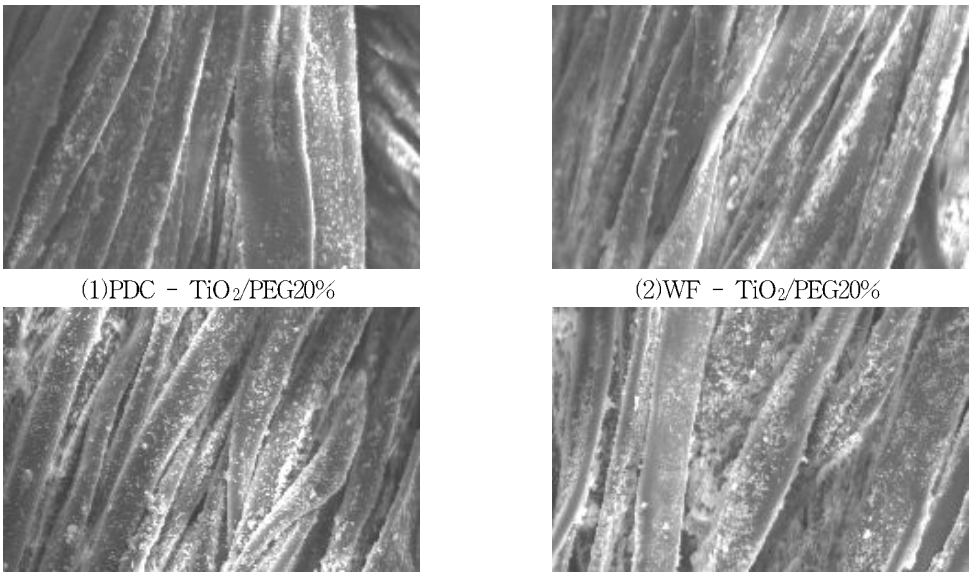

Fig. 5. SEM photographs of cotton fabrics treated with TiO 2/PEG by various concentrations and fixation methods.

라서 살펴보면 현저한 차이를 나타내는 것은 아니지만 WF법이 PDC법보다 이산화티탄이 표면에 많이 부착되어 있음을 알 수 있다.

3.4 적외선 분광분석

Fig. 6은 TiO 2/PEG처리 면직물의 적외선 분광분석을 나타냈다. 두 방법 모두 유사한 피크를 나타내고 있는데 WF법이 1336㎝$^{-1}$부근에서 PDC법보다 강한 피크를 나타내는 것으로 보아 WF법이 글리옥살과 면의 결합을 더 많이 일어나게 한 것으로 보인다.

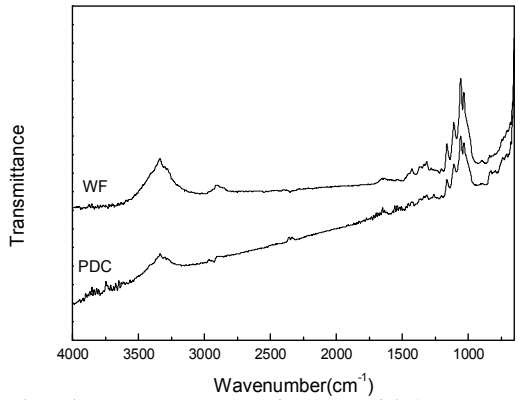

Fig. 6. FT-IR spectra of cotton fabrics treated with TiO 2/PEG by PDC and WF method.

3.5 X선 회절 곡선

Fig. 7은 고착방법을 달리하여 TiO2/PEG처리한 면직물의 X선 회절곡선을 나타냈다. 두 방법 모두 2θ=22.7°, 14.67°, 16.3° 부근의 결정회절에서 전형적인 셀룰로오스 I의 결정형태를 나타내고 있다. 그러나 두 방법의 비교에 있어서는 WF법이 PDC법보다 회절피크가 약한 것으로 보아 WF법이 PDC법보다 결정이 좀 더 완화되었음을 나타내고 있다. 이는 습식고착법이 섬유를 더 팽윤시킴에 따른 결과로 보인다.

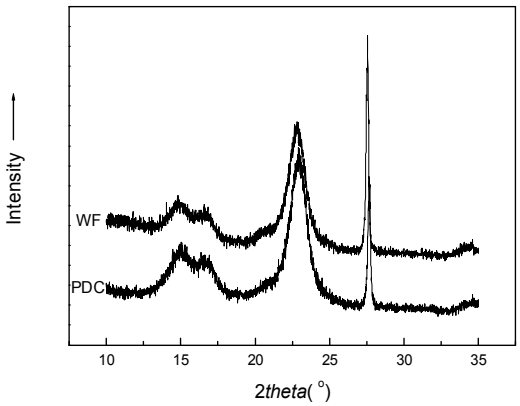

Fig. 7. X-ray diffraction patterns of cotton fabrics treated with TiO2/PEG.

4. 결 론

이 연구는 이산화티탄이 면직물의 기능성 향상에 이용될 수 있도록 PEG에 TiO_2를 분산시킨 콜로이드 용액을 각 농도별로 면직물에 고착방법을 달리하여 처리한 뒤, 처리 직물의 세탁에 대한 내구성과 함께 고착방법과 농도에 따른 특성을 알아보았다. 실험에 의하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PDC법이나 WF법 모두 TiO_2/PEG 농도 증가에 따라 고착량과 백도가 증가되는 경향을 나타냈고 PDC법보다는 WF법이 고착률과 백도가 더 높은 경향을 보였다.
2. 반사율의 편차가 TiO_2/PEG 어느 농도에서나 유의한 차이를 나타내지 않으므로 이산화티탄 안료의 고른 염착 결과를 나타내고 있다.
3. 30회 반복세탁까지 백도는 PDC법과 WF법 모두 10%정도의 감소 수준을 나타냈고, Tg에서 700℃부근의 이산화티탄 재의 양으로 볼 때 세탁에 대한 내구성이 있음을 나타냈다.
4. 시료의 표면은 TiO_2/PEG 농도증가에 따라 이산화티탄 부착량이 증가했음을 알 수 있었고 PDC법보다는 WF법이 표면 부착량이 높았다.
5. FT-IR과 X-선 회절곡선에서 PDC법보다 WF법이 섬유를 더 팽윤시켰으며 글리옥살과 TiO_2/PEG부착량이 더 많음을 알 수 있었다.

참고문헌

1. J. K. Kim, T. K. Kim, T. S. Park, and Y. J. Lim, The Effect of Benzophenone Derivatives on the Shielding of Ultraviolet Rays and Light-fastness of Dyed Fabrics, *J. Korean Fiber Society*, **10**, 4, 53~61(1998).
2. www.nuclear.or.kr
3. J. S. Lee, Alkaline Softening of TiO_2 Delustered Polyester Fabrics, *J. Korean Society of Clothing and Textiles*, **20**, 1, 157~169(1996).
4. Camille M. Solbrig and S. Kay Obendorf, Alkaline Hydrolysis of Titanium Dioxide Delustered Poly(ethylene Terephthalate) Yarns, *Textile Research Journal*, **61**, 177-181(1991).
5. Tongbang textiles Co., Antibiosis Textiles, *Textile Processing Technology*, **36**, 8, 479~480(2001).
6. S. S. Kim, S. D. Kim, and K. M. Cho, A Study on UV-CUT Processing, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **6**, 3, 52~59(1994).
7. G. S. Cho and E. J. Yi, An Approach to Improve Thermal Insulation Properties and Fabric Hand of Wool and Wool-like Fabrics under High Molecular Polyethylene Glycol Treatment, *J. Korean Society of Clothing and Textiles*, **21**, 6, 1041~1050(1997).
8. K. W. Oh and K. H. Hong, Non-formaldehyde Anti-crease Finish of Ramie with Glyoxal(Part Ⅰ) -Effect of catalyst-, *J. Korean Society of Clothing and Textiles*, **22**, 8, 1060~1068(1998).
9. Norman R. S. Hollies and Nelson F. Getchell, Wet-Fixation Process for Improved Durable-Press Cotton, *Textile Research Journal*, **37**, 70~76(1967).
10. K. W. Oh and E. J. Jung, Nonformaldehyde Anti-crease Finish of Ramie with Glyoxal (Part Ⅱ) -Effect of PEG and Fixation Methods-, *J. Korean Society of Clothing and Textiles*, **24**, 3, 411~421(2000).
11. H. Cho, "New Textile finishing", Hyongsul, Korea, p.112(1999).
12. S. C. Choi, Y. H. Lee, and T. Y. Chon, "Textile Testing", Suhak, Korea, p.336(1992).