

〈研究論文(學術)〉

폴리카르복시 산 처리 면섬유의 DP가공에 관한 연구

이찬민 · 최철호

전남대학교 사범대학 가정교육과
(1997년 7월 22일 접수)

A Study on the Durable Press Finishing of Cotton Fiber Treated with Polycarboxylic Acid

Chan Min Lee and Chul Ho Choi

Dept. of Home Economic Educat., Chonnam National Univ., Kwang-ju, Korea
(Received July 22, 1997)

Abstract—PTCA(1,2,3-propanetricarboxylic acid) and BTCA(1,2,3,4-butanetetracarboxylic acid) are selected as new nonformaldehyde agents for ester crosslinking of cotton cellulose to replace the traditional DMDHEU reagent. A goal of this research is to propose unknown ester mechanism of cotton cellulose by PTCA or BTCA using crystal structure model suggested by Meyer and Takahashi. In pursuit of these goals, we have treated 100% cotton broad cloth with PTCA or BTCA and different catalysts. They were used with NaH_2PO_2 , NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , NaH_2PO_2 , Na_3PO_4 , catalysts to produce nonformaldehyde fabric finishes.

Treatments were applied to all cotton fabrics using a pad-dry -cure process. The esterification of cotton treated with BTCA or PTCA was investigated using Fourier transform infrared(FT-IR) spectra and the breaking strength, abrasion retention and discoloration properties were determined to prove the durable finished fabrics. Patterns with respect to abrasion resistance were more complex. Because PTCA and BTCA add-ons were comparable, the data suggest that the more effective catalysts, NaH_2PO_2 and mixed phosphate($\text{NaH}_2\text{PO}_2/\text{NaH}_2\text{PO}_4$) are effecting either a great number of crosslinks in the cotton or producing crosslinks that differ in actual structure.

1. 서 론

가교결합은 결정 비결정 선상고분자 사슬사이에서 일어나는 불균일계 반응으로 정의¹⁾되며, 안정된 공유결합에 의한 가교는 외부장력에 대응할 수 있도록 고분자 사슬사이의 인력을 증대시킴으로써 외력에

의한 영구적인 형태변화를 막을 수 있다. 그동안 여러 연구자들은 섬유의 장력거동에 미치는 영향과 섬유 인장 및 압축 강도에 따라 발생하는 형태변화의 정도로서 구김회복능력과 형태안정성에 미치는 요인을 유추하므로써 면섬유의 가교결합성을 정의하고 있다. 셀룰로오스계 형태안정수지인 DMDHEU가 가공

전후로 발생하는 유리알데히드로 인한 폐해 때문에 제한성을 갖고 있음에도 불구하고, 현재까지 많이 사용되고 있는 것은 우수한 구김회복성과 경제성을 든다²⁻⁴⁾. 그러나 최근에 DMDHEU를 폴리카르복시산류의 가교제로 대체하려는 여러 연구⁵⁻⁷⁾가 시도되고 있고, 그 가장 큰 이유는 DMDHEU처리 의류의 의복착용에서 나타나는 유리포름알데히드 증기이다.

본 연구에서는 천연셀룰로오스의 결정구조에 대한 Meyer⁸⁾와 Takahashi 등⁹⁾의 제안을 근거로 PTCA(1,2,3-Propanetricarboxylic Acid)와 BTCA(1,2,3,4-Butanecarboxylic Acid)의 가교반응을 고찰하기 위하여, 그 반응메커니즘에 대해서 제안하고 촉매 역할에 따른 에스테르화에 대해서 고찰하였다.

비포름알데히드계 수지로서는 PTCA와 BTCA를 사용하고, 촉매는 NaH_2PO_2 , NaH_2PO_4 , Na_3PO_4 등을 사용하였다. 여러가지 폴리카르복시산류의 DP가공조건에 따라서 상이하게 나타나는 vat염색면직물의 방추도, 수지부가량, FT-IR spectra, 염색면직물의 변퇴색, 강신도, 마모강신도 보유율 및 전자현미경 관찰등을 통하여 면섬유의 촉매 역할에 따른 DP가공효과를 고찰하였다.

2. 이 론

2.1. 셀룰로오스의 결정구조와 수소결합

자연셀룰로오스 결정구조는 X-ray 회절분석을 통하여 역평행(antiparallel) 구조⁸⁾와 평행(parallel) 구조¹⁰⁾가 제안되었으나, 최근의 핵자기공명 분광분석(NMR)을 통하여 역평행구조로 재확인되고 있다. 현재 자연셀룰로오스의 결정구조를 밝히는데 대부분 라미셀룰로오스를 이용하며, 이들 자연셀룰로오스의 결정영역은 섬유축에 수직으로 상하구조를 이루고 있는 분자쇄들이 수소결합에 의해서 얽은 셀룰로오스 판들을 이루고 있으며, 이들 판은 아주 불균일한 상태로 겹겹히 층을 형성하여 섬유질을 형성한다.

상하로 이루어진 이 얽은 셀룰로오스 판들의 배향성에 따라서 그 구성물질들의 결정구조가 상이해지며, 따라서 아마, 면, 마, 나무 등과 같은 독특한

특성을 갖게된다.

자연셀룰로오스의 결정구조를 모형으로 Fig. 1과 같이 표현할 수 있으며, 이는 Meyer와 Misch 등⁸⁾이 제안한 모형을 참고하여 완성한 것이다. (a)는 역평행 구조로 결정셀룰로오스가 단위세포를 형성하고 적층되어 있는 섬유의 측면을 나타낸 것이다. 여기서 중앙과 구석에 위치한 셀룰로오스 단위세포는 두분자로 되어 있고, 이들은 두가닥의 나선축을 형성하며, 두분자는 서로 대칭으로 존재한다. 모형(b)는 셀룰로오스 단위세포 단면도를 모식화한 것이다.

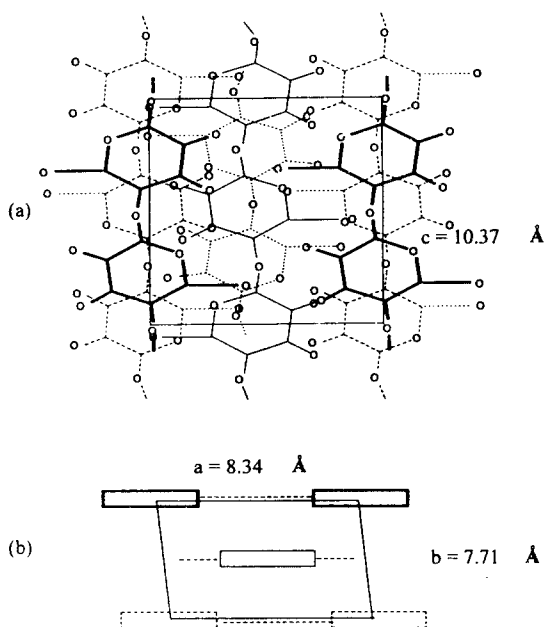


Fig. 1 Projections of cellulose unit cell.
(a) c-a plane, (b) a-b plane.

Table 1. Unit cell parameters of crystal cellulose

Name	Parameters			
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
Meyer & Misch	8.2	7.9	10.3	84
Takahashi & Matsunaga	8.34	7.71	10.37	97.6

Takahashi 등⁹⁾은 자연셀룰로오스 단사정계의 단위세포축이 $a=8.34\text{\AA}$, $b=7.71\text{\AA}$, $c=10.37\text{\AA}$, $\beta=97.6^\circ$ 정도로 측정하였으며, Table 1.은 Meyer⁸⁾와 Takahashi 등⁹⁾의 측정치를 비교한 값이다.

Fig. 2. (a), (b)는 Takahashi의 보고를 참조하여 pyranose형으로 분자간 수소결합 형성방향을 나타낸 것이다. 통계적으로 상하로 존재하는 분자들은 거의 같은 확률로 중앙과 구석자리에 자리한다. 그러므로 a-b와 a-c면의 분자간 수소결합 형성을 추론할 수 있는데, 주목할 것은 분자내에서 이루어지는 수소결합의 경우에 a-c면의 C-3과 C-5 사이에서 일어나며, 분자간 수소결합은 a-c면의 C-2, 3과 C-5사이에서 일어나는 것으로 생각 된다. 또한 a-b면의 분자간 수소결합은 C-2과 C-1, 4에서 이루어지는 것으로 추측된다.

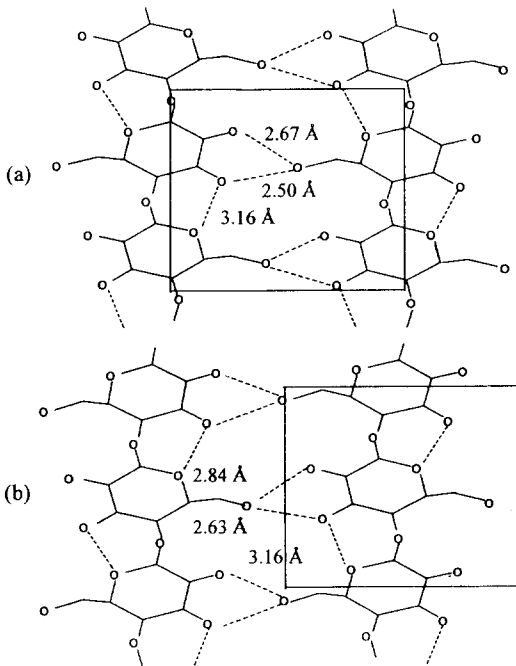


Fig. 2 Hydrogen-bonding networks in cellulose chains. (a) corner, (b) center.

2.2 셀룰로오스와 폴리카르복시 산의 에스테르 반응메커니즘

폴리카르복시 산에 의한 에스테르화는 2단계반응

으로 이루어지며, 첫번째는 폴리카르복실 분자를 구성하는 2개의 카르복실기 사이의 탈수화로 중간체인 5원 자고리형 무수물이 형성되고, 두번째에서 셀룰로오스와 에스테르형의 무수물이 반응하여 분자간 에스테르 결합이 형성되는 것으로 알려져 있으며, Fig. 3과 같이 표현할 수 있다.

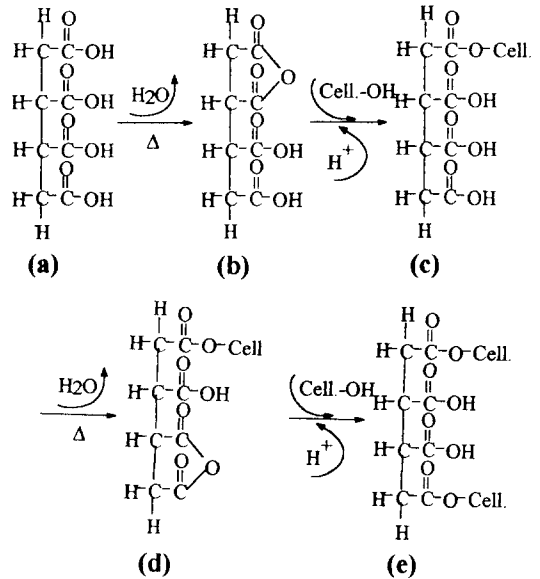


Fig. 3 The following illustration of ester-linkage mechanism between BTCA and cotton cellulose with phosphate.

3. 실험

3.1 시료와 염료 및 시약

면 100% 평직물(브로드)을 30×30cm 크기로 준비하고, 풀빼기와 정련 및 표백 하였으며, 건조기에서 80C로 90분 건조한 후에 진공데시케이터로 옮겨 상온보관하여 사용했으며, 염색직물 시료는 vat (C. I. VAT GREEN 1)염색 면직물을 사용하였다. 각 시료에 대한 특성은 Table 2와 같다.

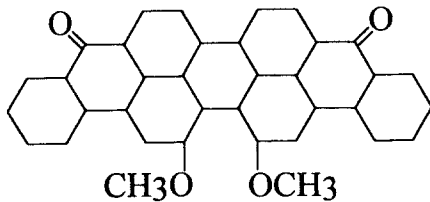
수지로는 BTCA와 PTCA, 촉매로는 sodium hypophosphite(NaH_2PO_2), monosodium phosphate (NaH_2PO_4), disodium phosphate(Na_2HPO_4), trisodium phosphate(Na_3PO_4)를 사용하였으며, 기타

Table 2. Construction characteristics of cotton fabrics

Fabrics		Density		Fabric weight, g/m ²	Wrinkle recovery angle, (W+F)
No	Finish	ends/in.	picks/in.		
1	Grey	138	82	12.6	202
2	Vat* dyed	146	82	13.4	—

sodium hydroxide, hydrochloric acid, sodium dodecyl sulfate, Triton X-100 등의 모든 시약은 시판 특급 및 1급을 사용하였다.

*Structural formula of vat dye
(C. I. VAT GREEN 1) :



3.2. 인산염 혼합촉매별 가공속 조절

가공속 중에서 혼합촉매로 사용한 각 인산염의 농도(3M)는 PTCA와 BTCA에 대하여 1.2배의 물비로 하였다.

NaH₂PO₂, NaH₂PO₄, Na₂HPO₄ 등과 이들을 혼합한 촉매와 함께 조제한 가공속의 pH값과 혼합비는

Table 3과 같다.

3.3 가공액 처리 및 큐어링

3.2조성법의 가공액에서 시료를 2dip-2nip 방법으로 패딩하여 wet pickup이 약 100~110% 되게 하였다.

패딩처리한 면직물은 핀텐더(Daiei Kagauseiki Seisakusho : FH-35, Japan)에서 85℃로 5분간 건조하고, 180℃에서 90초 동안 큐어링하였다.

큐어링이 끝난 시료는 50℃의 온수에서 20분동안 흔들며 수세하였으며, 모든 시료는 85℃로 5분간 건조하고, 진공데시케이터에 보관건조하였다.

3.4 방추도 및 수지 부가량(add-on)측정

각각의 조건에서 가공한 면직물의 구김회복성을 AATCC-66-1990법에 준하여 Monsanto형 시험기(Daiei Kagaku Seiki, Japan)를 사용하여 측정하고, 면직물에 대한 PTCA와 BTCA 부가량은 무게백분율로 계산하였다.

Table 3. Compositions of finishing solutions with the different phosphates

Sample No	Catalysts	Mixed ratio and percent catalysts	pH	
			BTCA	PTCA
A	NaH ₂ PO ₂	2.64	2.26	2.45
B	NaH ₂ PO ₂ /NaH ₂ PO ₄	1 : 1	2.52	2.70
C	NaH ₂ PO ₂ /NaH ₂ PO ₄	2 : 1	2.42	2.61
D	NaH ₂ PO ₂ /NaH ₂ PO ₄	1 : 2	2.58	2.76
E	NaH ₂ PO ₄	3.60	2.64	2.81
F	Na ₂ HPO ₄	4.35	3.84	4.21
G	Na ₃ PO ₄	5.61	4.94	5.50

3.5 강신도 보유율 측정

강신도 보유율은 KSK 0522 Ravelled strip법에 의거하여 시험하였으며, 직물의 경사방향으로 Instron universal testing machine(Shimadzu AGS-100 A)을 사용하여 인장속도 30mm/min으로 측정하였다.

3.6 마모강신도 보유율 측정

경사방향의 가공 면직물을 Stoll형 마모시험기(Toyo seiki Co. Ltd., Japan)로 마찰시켜 시료를 얻었으며, 그 조건은 마찰자: silicon carbide포 (grain size: 1200CW), 과지장력: 약 1.8kg, 마찰자의 과지시료에 대한 압력: 2.0kg/cm², 마찰횟수: 100회로 하였다. 마찰 중에 발생하는 linters와 pilling은 마찰횟수 50회 간격으로 제거하였으며, 처리한 직물의 마모강신도 보유율은 3.5 방법으로 측정하였다.

3.7 DP가공 vat염색 면직물의 색차측정

Table 2의 시료를 인산염 혼합축매(가공용 조성: Table 3) 등에서 PTCA와 BTCA로 DP가공한 후에 나타나는 직물의 변색정도를 규명하기 위해서 색차(ΔE)에 대한 색차표 L, a, b 값을 색차계(Color difference meter: No. 600-UC-1, Japan)로 측정하였으며, 식 (1)로 계산하였고, 변색에 대한 감각적인 색차값은 NBS: National Bureau of Standards (ΔE)값으로 하였다.

$$\Delta E = [(\Delta a)^2 + (\Delta b)^2 + (\Delta L)^2]^{1/2} \quad (1)$$

3.8 가공 면직물의 백도측정

면직물의 황변현상은 가공직물의 백도로 측정하였다. 2.7의 색차계를 사용하여 각 좌표값을 측정하고, 식 2로 백도(Hunter whiteness, W)를 구했다.

$$W = 100 - [(100 - L)^2 + (a^2 + b^2)]^{1/2} \quad (2)$$

3.9. FT-IR spectra 분석

가공면을 KBr pellet법으로 준비하고, Mattson사

의 FT-IR (Polaris/Icon) 분광분석기를 사용하여 측정하였다.

3.10 주사전자현미경의 섬유표면 관찰

주사전자현미경(JSM-5400: Jeol co. Japan)으로 미처리면과 PTCA 및 BTCA가공 섬유표면을 5000 배율로 관찰하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 PTCA와 BTCA의 면셀룰로오스 에스테르 반응메커니즘

Meyer¹⁸⁾는 셀룰로오스 결정영역의 구조와 수소 결합 양상에서 단위포를 형성하는 셀룰로오스 분자간 수소결합에 관여하는 원자로서 6번 탄소에 있는 수산기의 수소와 1번과 4번의 탄소에 위치하는 에테르형 산소를 가르키고 있다.

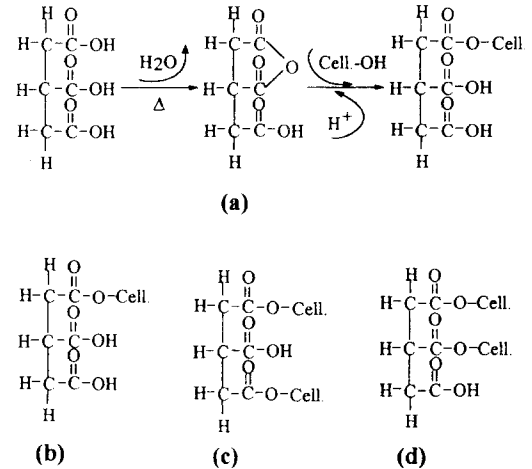


Fig. 5 Esterification mechanism(a) and possible esterlinkage forms[(b), (c), (d)] of cotton cellulose by the PTCA with phosphate.

Takahashi 등¹⁹⁾은 X-선 분석을 통하여 분자간 수소결합에 대하여 Fig. 1과 같이 셀룰로오스 벽으로 식충된 구조를 하고 있어서 두가지 형의 수소결합

양태를 생각할 수 있으며, 먼저 같은 층을 이루고 있는 분자끼리의 수소결합, 다음으로 각 층과 이웃하는 셀룰로오스분자간 수소결합을 Fig. 1, 2와 같이 주장하였다.

셀룰로오스 분자내의 수소결합은 pyranose환을 구성하는 산소와 인접한 수산기 사이에서 일어나는 것으로 생각할 수 있으며, 분자간 결합거리와 반응성은 비례하므로 에스테르 가교반응이 일어나기 쉬운 탄소는 분자간 결합거리가 가장 먼 2번 탄소가 될 것이다. 그러므로 글루코스분자당 1개로 제한¹²⁾되어 있는 에스테르 가교반응은 셀룰로오스 층과 층을 연결하는 2번 탄소의 수산기 중심으로 이루어질 것이다.

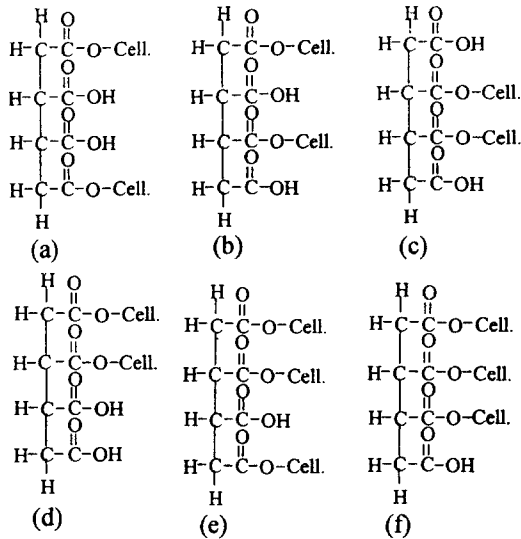


Fig. 6. Possible esterlinkage forms of the cotton cellulose by BTCA with phosphates.

셀룰로오스환 2번 탄소의 수산기와 에스테르 결합하는 PTCA반응메커니즘과 가능한 에스테르형을 Fig. 5에 도시하였다. 여기서 PTCA와 면 셀룰로오스 사이에서 일어나는 반응은 에스테르화와 에스테르 가교반응으로 구분하여 생각할 수 있다. 3개의 카르복실기를 갖는 PTCA는 4개의 BTCA보다 에스테르 가교반응의 가능성이 적을 것이며, PTCA의 분자구성은 에스테르 가교반응보다는 주로 에스테

르화 반응을 하는 것으로 생각한다. (b)는 에스테르화 반응의 주생성체인 propane carboxylic cellulose를 나타냈으며, (c)와 (d)는 에스테르 가교결합 모형을 나타낸 것이다. 반면에 4가 카르복시 산인 BTCA는 주반응 모형이 에스테르 가교결합형으로 생각되며, 생성 가능한 면 셀룰로오스와 BTCA의 에스테르 가교모형을 Fig. 6에 도시하였다. 반응조건에 따라서 BTCA는 (a), (b), (c), (d), (e), (f)형의 에스테르화 반응이 가능하리라 생각되며, 여기서 (a), (b), (c), (d)형은 2차식 에스테르 가교결합형으로 (a)와 (b)형은 주반응 생성체인 butane-carboxylic cellulose이며, (c)와 (d)형도 공존할 것이다. (e)와 (f)는 3차식 에스테르화 반응에 의한 가교결합형으로 이들도 반응계에서 2차식 에스테르화 가교체와 함께 할 것이다.

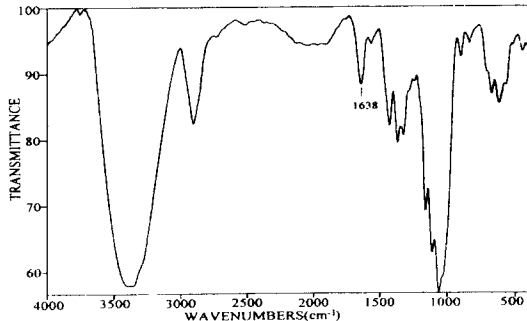


Fig. 7 FT-IR spectra of the cotton

Fig. 8은 phosphate와 함께 PTCA로 DP가공한 면의 IR spectra를 도시한 것으로서 1726cm⁻¹에서 카르복실 카르보닐 흡수대가 나타났다. Fig. 9은 BTCA의 IR spectra로서 카르복실 카르보닐 흡수대 (1726cm⁻¹)와 1570cm⁻¹에서 carboxylate 카르보닐 흡수대가 약하게 나타났다.

4.3 폴리카르복시 산 DP 가공면의 물성

Fig. 10, 11, 12는 pH조절 없이 각 4종의 촉매 : NaH₂PO₂, NaH₂PO₄, Na₂HPO₄, Na₃PO₄를 사용하여 PTCA와 BTCA의 면섬유에 대한 에스테르 반응에서 나타나는 물성변화를 그린 것이다.

혼합촉매는 NaH₂PO₄와 Na₂HPO₄를 일정의 물농

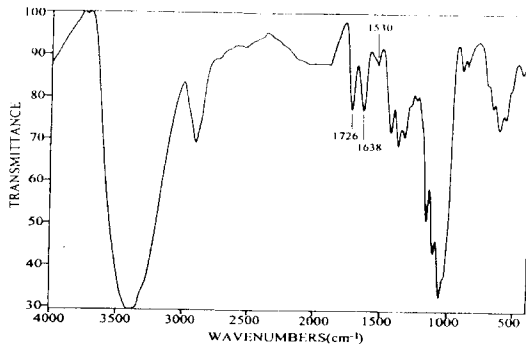


Fig. 8 FT-IR spectra of the cotton treated with 0.25M PTCA and 0.30M phosphate.

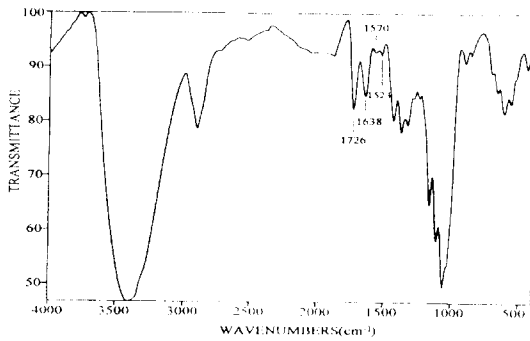


Fig. 9 FT-IR spectra of the cotton treated with 0.25M BTCA and 0.30M phosphate.

도(3mol/l)에서 소정의 비율(1 : 1, 2 : 1, 1 : 2)로 혼합하여 사용하였으며, 이때 각 가공액의 pH값은 참고로 Table 3에 표시하였다.

Fig. 10은 각 촉매에서 나타난 PTCA와 BTCA의 부가량과 방추도를 나타낸 것이다. PTCA와 BTCA의 부가량과 방추도는 상관관계를 가졌다. 단독촉매 : NaH_2PO_2 보다는 혼합촉매 : $\text{NaH}_2\text{PO}_2/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 를 사용했을 때에 부가량이 많고 우수한 방추도를 보유하고 있다. 면섬유에 대한 PTCA부가량은 BTCA에 비교하여 작다.

촉매에 대한 에스테르 면직물의 강신도 보유율을 Fig. 11에 보였다. 에스테르 면직물의 강신도 보유율에서 PTCA와 BTCA 각각 촉매의 해리상수값에 의존적이다. 즉 해리상수값이 큰 촉매일수록 강신도 보유율이 낮다.

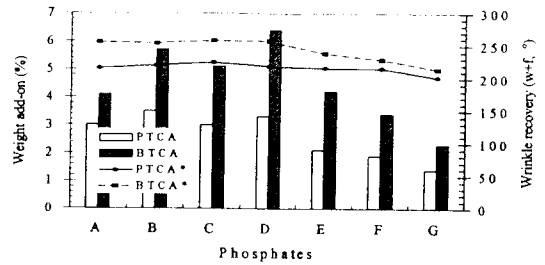


Fig. 10 Total weight add-on and wrinkle recovery* of cotton fabrics treated with PTCA or BTCA and the different phosphate solutions : A) NaH_2PO_2 , B) $\text{NaH}_2\text{PO}_2/\text{NaH}_2\text{PO}_4(1 : 1)$, C) $\text{NaH}_2\text{PO}_2/\text{NaH}_2\text{PO}_4(2 : 1)$, D) $\text{NaH}_2\text{PO}_2/\text{NaH}_2\text{PO}_4(1 : 2)$, E) NaH_2PO_4 , F) Na_2HPO_4 , G) Na_3PO_4 .

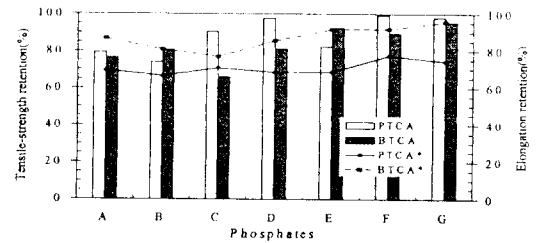


Fig. 11 Tensile-strength and elongation retention* of cotton fabrics treated with PTCA or BTCA and the different phosphate solutions : A) NaH_2PO_2 , B) $\text{NaH}_2\text{PO}_2/\text{NaH}_2\text{PO}_4(1 : 1)$, C) $\text{NaH}_2\text{PO}_2/\text{NaH}_2\text{PO}_4(2 : 1)$, D) $\text{NaH}_2\text{PO}_2/\text{NaH}_2\text{PO}_4(1 : 2)$, E) NaH_2PO_4 , F) Na_2HPO_4 , G) Na_3PO_4 .

신도 보유율에서 BTCA가 PTCA 보다 우수하게 나타나고 있다. 이는 PTCA와 BTCA의 전술한 바 있는 에스테르 반응메커니즘의 차이에서 오는 것으로 생각한다. Fig. 12는 사용한 촉매와 함께 DP가공한 면직물의 마모강신도 보유율을 나타낸 것으로서 해리상수값이 큰 NaH_2PO_2 를 제외한 나머지 모든 촉매에서 우수한 보유율을 나타내고 있다.

가공 면직물에 대한 PTCA와 BTCA의 부가량과

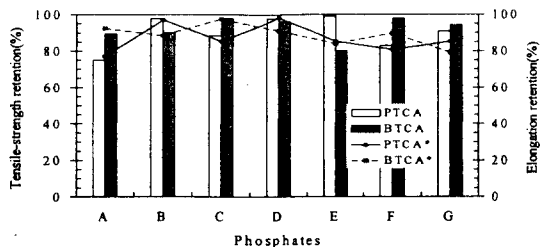


Fig. 12 Tensile-strength and elongation retention* after 100 rubs abrasion of cotton fabrics treated with PTCA or BTCA and the different phosphate solutions : A) NaH_2PO_2 , B) $\text{NaH}_2\text{PO}_2/\text{NaH}_2\text{PO}_4(1 : 1)$, C) $\text{NaH}_2\text{PO}_2/\text{NaH}_2\text{PO}_4(2 : 1)$, D) $\text{NaH}_2\text{PO}_2/\text{NaH}_2\text{PO}_4(1 : 2)$, E) NaH_2PO_4 , F) Na_2HPO_4 , G) Na_3PO_4 .

구김회복성은 서로 상관성을 갖었으며, 두 폴리카르복시 산은 면 셀룰로오스에 대해서 각각 상이한 반응메커니즘으로 에스테르화하는 것으로 생각한다.

전술한 바 같이 PTCA는 분자당 3개의 카르복실기가 에스테르화 하며, BTCA는 4개의 카르복실기에 의하여 에스테르화 하는데 이중 BTCA는 에스테르가교를 주반응할 것이므로 BTCA가 PTCA보다 우수한 방추도를 가질 것이다.

PTCA가공직물의 에스테르화는 Fig. 5(b)와 같은 모형으로 생각되며, BTCA는 Fig. 6에 도시한 2좌석형 중심의 모형들이 가능할 것이다.

에스테르화는 불균일계 반응으로 면섬유의 결정과 비결정영역에서 서로 상이하게 나타므로 전체적으로 면직물의 기계적 물성측정 결과가 다소 차이를 가질 것이다.

마모강신도 보유율 결과는 일반적인 실험오차를 포함하는 것으로 생각되며, 이처럼 면직물의 산가수분해로 발생하는 강신도 손실율이 별차이를 보이지 않은 이유는 섬유를 구성하는 셀룰로오스 분자간에 PTCA, BTCA가 셀룰로오스 에스테르화 반응을 하므로서 적층된 셀룰로오스판의 반데르와알스력이 증가하는 것과 에스테르 가교결합에 의한 분자간 공유결합력의 증가를 생각할 수 있다.

4.4. DP가공 vat염색 면직물의 변퇴색

촉매별로 폴리카르복시산 에스테르화 반응이 vat염색 면직물에 미치는 영향을 알아보기 위하여 염색 면직물을 DP가공한 후에 색차를 측정하여, Table 4의 결과를 얻었다. 여기서 ΔL 은 색의 명도 변화를 나타내며, Δa 는 적색(+)과 녹색(-)의 변화를, Δb 는 황색(+)과 청색(-)의 변화를 각각 나타낸다.

vat염색 면직물은 PTCA와 BTCA가공에서 모두

Table 4. Color difference values of the vat dyed cotton fabrics treated with BTCA or PTCA, with the different catalysts. The catalysts of the finishing solutions : A) NaH_2PO_2 , B) $\text{NaH}_2\text{PO}_2/\text{NaH}_2\text{PO}_4(1 : 1)$, C) $\text{NaH}_2\text{PO}_2/\text{NaH}_2\text{PO}_4(2 : 1)$, D) $\text{NaH}_2\text{PO}_2/\text{NaH}_2\text{PO}_4(1 : 2)$, E) NaH_2PO_4 , F) Na_2HPO_4 , G) Na_3PO_4

No	Color difference values									
	ΔL		Δa		Δb		ΔE		NBS	
	BA	PA	BA	PA	BA	PA	BA	PA	BA	PA
A	-3.29	-3.91	-2.74	-1.55	0.60	1.02	4.32	4.33	4.4	4.4
B	-3.61	-4.04	-2.74	-1.64	0.60	1.02	4.57	4.48	4.6	4.4
C	-3.81	-3.89	-2.34	-2.74	0.77	1.02	4.54	4.87	4.5	4.8
D	-3.60	-3.99	-2.74	-1.53	0.77	0.81	4.59	4.35	4.6	4.4
E	-3.90	-3.91	-2.34	-2.63	0.80	0.93	4.62	4.80	4.7	4.8
F	-3.77	-4.02	-1.55	-1.55	0.80	0.91	4.15	4.40	4.2	4.6
G	-3.77	-4.25	-2.54	-1.55	0.89	0.91	4.63	4.61	4.7	4.8

일정 수준의 색변화를 나타내고 있다. 변색정도를 NBS 단위로 살펴봤을 때에 각각의 조건별로 처리한 시료 간에 약 0~0.5이하의 색차를 보이고 있다.

이것은 육안으로 거의 관별 불능한 값으로 촉매와 폴리카르복시 산에 의하여 변색되지 않았음을 의미한다.

그러나 vat염색 가공직물에 전체적으로 나타난 NBS값은 PTCA : 4.4~4.8, BTCA : 4.2~4.7이며, 이 변색현상은 큐어링 시에 90초동안 180°C로 열처리한 영향으로 생각한다.

4.5. 폴리카르복시 산 DP가공 면직물의 황변현상

폴리카르복시 산 DP가공 면직물의 백도에 미치는 영향을 알아보기 위하여 백도(Hunter whiteness)를 측정하여 Fig. 13의 결과를 얻었다.

가공 전 면직물의 백도는 78.5로 나타나 있지만, 가공한 면직물의 백도는 이 보다 높은 78.53~79.32를 나타나 있다. 이 현상은 면섬유 내에 잔존하고 있는 섬유소계의 불포화 색소원자단들이 가공욕 내의 산에 의해 가수분해하거나 발색단이 포화상으로 변하여 백도가 증가한 것으로 생각한다. 결과적으로 촉매와 PTCA, BTCA는 가공공정에서 면직물의 황변현상에 아무런 영향을 주지 않았다.

4.6. 폴리카르복시 산 DP가공 면섬유의 형태

0.25M의 PTCA 또는 BTCA가 면 셀룰로오스가 에스테르 반응하고 난 후에 나타나는 면섬유의

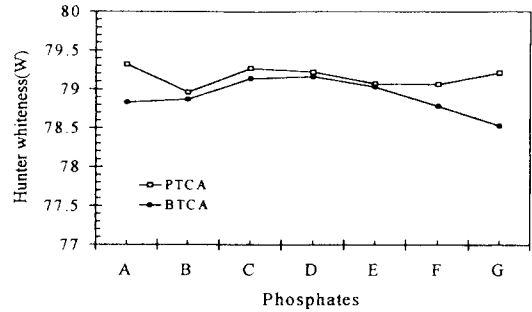


Fig. 13 Discoloration(W) of cotton fabrics treated with PTCA or BTCA and the different phosphate solutions : A) NaH_2PO_3 , B) $\text{NaH}_2\text{PO}_3/\text{NaH}_2\text{PO}_4$ (1 : 1), C) $\text{NaH}_2\text{PO}_3/\text{NaH}_2\text{PO}_4$ (2 : 1), D) $\text{NaH}_2\text{PO}_3/\text{NaH}_2\text{PO}_4$ (1 : 2), E) NaH_2PO_4 , F) Na_2HPO_4 , G) Na_3PO_4 .

겉모양 변화를 고찰하기 위하여 주사전자현미경 사진을 Fig. 14에 보였다.

5000배율로 촬영한 이 사진의 a)는 미처리 면이며, b)는 PTCA와 c)는 BTCA처리면이다. 일반적으로 DMDHEU수지처리에서 발생하는 섬유표면의 수지 농축현상인 표면부분침착 등은 나타나지 않았으며, 에스테르화 반응에 의한 면섬유의 외형적인 변화는 그 차이를 찾아 볼 수 없었다.

이는 폴리카르복시 산과 면 셀룰로오스 사이에서 발생하는 에스테르 결합이 확실한 공유결합에 의한 화학적 가교반응이라는 것을 입증하는 것으로 생각되며, 에스테르화 반응 후에 나타나는 면섬유의 우수한 강신도 보유율에서도 이를 증명한 바 있다.

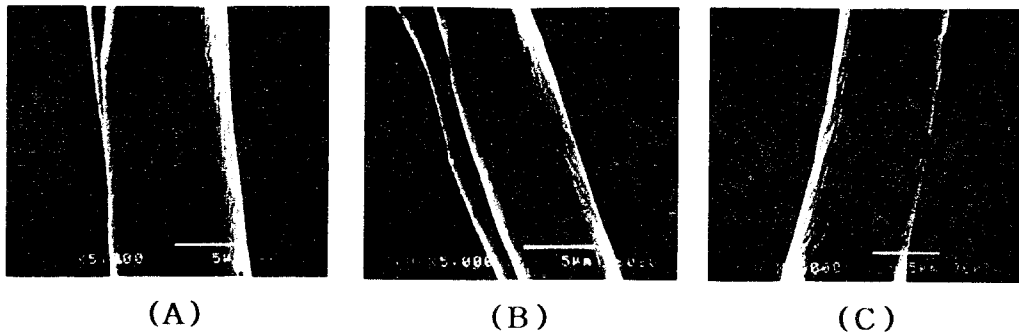


Fig. 14 Scanning electron micrographs($\times 5000$) of cotton fibers : A) untreated, B) treated 0.25M PTCA, C) treated 0.25M BTCA.

5. 결 론

참고문헌

축매역할에 따른 폴리카르복시 산 DP가공 면의 에스테르화 반응메커니즘의 고찰과 가공면직물의 특성에 대하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. PTCA와 BTCA 부가량과 방추도값은 상관관계를 가지며, 비례한다.
2. 가공면은 셀룰로오스 분자 단위포에서 a-b plane 방향으로 분자간 에스테르 결합을 하는 것으로 추정되며, PTCA는 무수물을 1개 이상 가질 수 없으므로 에스테르가공에 의한 방추도가 BTCA에 비하여 크게 떨어졌다.
3. PTCA와 BTCA는 carboxylic ester의 대표적 흡수영역인 $1700\text{-}1750\text{cm}^{-1}$ 에서 카르보닐기 stretching band($1726\sim 1723\text{cm}^{-1}$)가 나타났고, 에스테르 미반응물질인 자유 카르복실기가 $1576\sim 1530\text{cm}^{-1}$ 에서 carboxylate 흡수대로 확인된다.
4. Vat염색 면직물의 에스테르 가공에서 축매와 PTCA 및 BTCA에 의한 변색은 없다.
5. PTCA와 BTCA 면 셀룰로오스 에스테르 가공 면섬유의 외형변화는 없다.

1. W. E. Morton and J. W. S. Hearle, "Physical properties of textile fibers" 2nd ed. The Textile Institute, Manchester, England, 23-49(1975)
2. H. B. Goldstein, *Text. Chem. Color.*, **5**, 209 (1973)
3. H. Peterson, and P. S. Pai, *Textile Res. J.*, **51**, 282(1981)
4. R. L. Wayland, L. W. Smith, and J. H. Hoffman, *Textile Res. J.*, **51**, 302(1981)
5. K. Yamamoto, *Textile Res. J.*, **52**, 357-362(1982)
6. B. A. K. Andrews, C. M. Welch, and B. J. Trask-Morrell, *Am. Dyest. Rep.*, **78**, 15(1989)
7. C. M. Welch, and B. A. K. Andrews, *Text. Chem. Color.*, **21**(2), 13(1989)
8. K. H. Meyer and L. Misch, *Helv. Chim. Acta*, **20**, 232(1937)
9. Y. Takahashi and H. Matsunaga, *Macromolecules*, **24**(13), 3968(1991)
10. K. H. Gardner and J. Blackwell, *Biopolymers*, **13**, 1975(1974)
11. H. Nishimura and A. Sarko, *Macromolecules*, **24**, 771-778(1991)
12. N. R. Bertoniere, W. D. King and C. M. Welch, *Textile Res. J.* **64**(5), 249(1994)