# BTCA에 의한 실크/면 교직물의 DP 가공(2)
## - HPLC에 의한 BTCA 처리 실크/면 교직물의 물리적 특성 평가 -

[1]조석현 · 이문철*

한국견직연구원, *부산대학교 섬유공학과

(2002. 1. 16. 접수/2002. 5. 6. 채택)

# Durable Press Finishing of Silk/Cotton Fabrics with BTCA(2)
## - The Evaluation of Physical Properties of Silk/Cotton Fabrics Treated with BTCA by HPLC Analysis -

[1]Seok Hyun Cho and Mun Cheul Lee*

*Korea Silk Research Institute, Jinju 660-904, Korea*
**Department of Textile Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea*

(Received January 16, 2002/Accepted May 6, 2002)

**Abstract**—Silk/cotton fabrics were treated with butanetetracarboxylic acid(BTCA) under various treating conditions such as concentration, treated time and curing temperatures. Bending property, tensile strength, wrinkle recovery angle, and shrinkage were measured. The BTCA concentration in the saponfication mixture was measured by an isocratic HPLC equipped with the strong cationic exchange columm Aminex HPX-87-H and a UV detector. The detected concentration of BTCA was shown in silk side much more than that of cotton side. The bending and shrinkage properties were improved at minimum curing condition and the lower concentration of BTCA. Tensile strength decreased with increasing concentration of BTCA, curing temperature and treated time, while wrinkle recovery angle increased.

**Keywords** : *BTCA, HPLC, Silk/cotton, saponification, shrinkage*

## 1. 서 론

면의 방축가공[1]에 널리 사용되고 있는 N-메틸올계 수지로서 DMDHEU는 성능이 우수하고, 경제성은 있으나 인체 발암물질로 규제된 포름알데히드를 발생시켜 BTCA(butanetetracarboxylic acid)를 이용한 가공[2~4]에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 또한 실크에 방축성(치수안정성), 방추성(형태안정성) 등을 부여하기 위해 BTCA로 가공[2~4]하고 가공제의 가교결합 정도를 객관적으로 평가하기 위해서 DP(durable press)성과 수축률, 방추도, 태 측정 등 물리적인 방법과 용해도를 통한 방법을 사용하여 왔다. 그러나, 물리적인 방법의 경우 직물상태의 시료를 평가하므로 조직과 밀도와 같은 직물의 구조는 방축성과 방추성을 결정하는데 상당한 영향을 미치게 된다. 실제로 시료와 결합한 가공제를 정량적으로 분석하는 것은 시료와 가공제와의 가교결합 정도와 직물의 구조에 따른 물리적 특성과의 상관관계를 유추하는데 큰

[1]Corresponding author. Tel. : +82-55-761-0213 Fax. +82-55-761-0215 ; e-mail : SKEHSY@lycos.co.kr

도움이 된다.

최근 Christiane 등[5,6]은 면과 반응한 BTCA를 HPLC로 정량화하였다. HPLC는 분리시스템으로 UV 검출기와 양이온 교환 칼럼인 Aminex HPX-87-H를 사용하여 비누화 용액 내 BTCA 농도를 정량할 수 있다. 강염기는 첨가·제거 메카니즘을 통해 에스테르 가수분해를 촉진하는 능력이 있어 셀룰로오스와 결합된 모든 BTCA는 분리되어 정량적인 측정이 가능하다. 따라서, 실크에 면을 교직함으로써 생산원가를 절감하고, 경제적인 가공조건으로 가격경쟁력을 확보할 수 있는 장점을 얻을 수 있다.

전보[7]에서는 실크/면 교직물을 BTCA로 수지가공하여 수지 부착량, 겉보기 염착량, 방추도, 굽힘특성 및 수축률에 미치는 가공 처리조건의 영향을 검토한 바 있다. 본 연구에서는 실크/면 교직물의 BTCA 처리에서 실크 및 면 부분과 결합된 BTCA의 양을 정량화함으로써 각각의 섬유와 BTCA가 어느 정도 결합되어 있는지를 측정하고 물성 변화와의 연관성을 검토하였다. 이를 위해 BTCA로 가공한 실크/면 교직물을 HPLC에 의해 두 섬유에 결합된 BTCA의 양을 정량화하고, 물리적인 특성인 방추도, 수축률, 인장강도 및 굽힘특성을 측정하였으며 처리 농도, 온도 및 큐어링 온도의 영향을 조사하였다.

## 2. 실 험

### 2.1 시료

시료로서 경사 방향에 실크 정련사(21D/4합, 92올/2.54cm)를 사용하고 위사 방향에 머서화 면사(80′S/2합, 75올/2.54cm)를 사용하여 제직한 실크/면 교직물(평직, 혼용률 실크 38.7%/면 61.3%, 중량 91.2g /$m^2$)을 사용하였다.

### 2.2 시약

BTCA($C_8H_{10}O_8$, butanetetracarboxylic acid, 다이셀화공제, 일본), 반응 촉매 $NH_2PO_2 \cdot H_2O$ (sodium hypophosphite), NaOH는 모두 특급시약을 사용하였다.

### 2.3 BTCA 처리

BTCA 농도 1, 3, 5 및 7%, 촉매 농도 1.0mol (vs BTCA 1mol), 즉 몰비 1.0의 처리욕에서 패딩하여 약 100% wet pick up으로 150℃~180℃에서 1, 3, 5 및 7분간 큐어링(Tenter, Matis, Switzland)하고, 50℃의 온수와 상온의 물로 충분히 수세하여 미반응 물질을 제거한 후 100℃, 3분간 건조하였다.

### 2.4 비누화 반응

약 1.2g의 직물을 잘게 부수어 정확히 무게를 달고 환류 냉각기가 연결된 500ml 2구 플라스크에 80ml 1M NaOH와 함께 넣는다. 용액이 끓을 때까지 가열하여 30분 동안 교반하면서 비누화반응 하여 반응이 종료된 후 추출액을 100ml 매스플라스크에 붓는다. 잔여 직물은 1M NaOH 8ml로 2회 세정하고, 그 씻은 액은 위의 100ml 매스플라스크에 부어 식힌 후 1M NaOH로 추출액이 100ml가 되도록 조정하였다.

### 2.5 HPLC 정량분석

시료를 1M NaOH로 비누화한 다음 그 용액은 PTFE 필터(0.45㎛)를 통해 걸러 전처리한 후 고성능 액체크로마토그래피(Waters, LC Spectrophotometer Lambda-max Model 481, USA)로 칼럼(Bio-rad, Aminex HPX-87-H, 300×7.8mm I.D.)을 사용하여 조건은 이동상(1/2 $H_2SO_4$) 0.01mol/l, 유속 0.6ml/min, 컬럼 오븐 온도 50℃, 검출기 파장 210nm, 주입 부피 10㎕로 피크 면적을 측정하였다.

### 2.6 방추도

방추도는 KS K 0550 개각도법에 의거하여 경·위사 방향으로 측정한 구김회복각(wrinkle recovery angle, WRA)을 경·위사 합으로 표시하였다.

### 2.7 수축률

수축률은 KS K 0603 비누액법으로 측정하였다.

### 2.8 인장강도

인장강도는 인장강도시험기(Shimadzu, AGS-500A, Japan)를 사용하여 래블스트립법(KS K 0520 Ravelled Strip method)으로 인장속도 100mm/min로 하여 측정하였다.

### 2.9 굽힘특성

직물의 굽힘특성은 직물 태시험기(Kato Tech, KES-FB System, Japan)를 사용하여 경·위사

방향으로 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 반응 메커니즘

면 섬유의 BTCA에 의한 에스테르화는 두 단계로 진행된다[8]. 먼저 1 단계로 BTCA와 같은 폴리카르복시산 분자 중 2개의 카르복실기의 산무수물에 의해 환상의 산무수물 중간체가 형성되며, 2 단계로 에스테르를 형성하기 위한 산무수물 중간체와 셀룰로오스 사이의 반응이 일어난다. 인산염이 촉매로 사용된 경우 제시된 반응기구는 1단계로 폴리카르복시산이 열처리에 의해 산무수물을 형성하고, 2 단계로 산무수물과 인산염 촉매가 반응하여 알킬아인산염을 형성함으로써 에스테르화 반응이 촉진된다.

실크와 BTCA와의 반응은 주로 피브로인 측쇄의 히드록시 잔기와 아민 잔기에서 일어나며 poly-L-serine의 히드록시기가 BTCA 무수물과 반응하여 에스테르결합을 poly-L-arginine의 아민기가 BTCA 무수물과 반응하여 아미드결합 생성을 보고하고 있다[9].

한편 NaOH는 첨가·제거 메커니즘을 통해 에스테르의 가수분해를 촉진하고, 에스테르 화합물을 카르복실화 음이온의 형태(Scheme 1)로 분리한다. 카르복실화 음이온 형태로 분리된 BTCA는 HPLC에 의해 검출할 수 있다.

### 3.2 HPLC 분석에 의한 BTCA 검출량

NaOH는 첨가·제거 메커니즘을 통해 에스테르 가수분해를 촉진하고, 에스테르 화합물을 카르복실화 음이온의 형태로 분리한다. HPLC는 카르복실화 음이온 형태로 분리된 BTCA를 검출할 수 있다. Fig. 1은 비누화 용액 내 BTCA의 농도를 결정하기 위해 BTCA 30~1000mg/l의 표준용액을 만들고, 면적을 농도의 함수로 도시하여 검량선을 얻었다. 이 때 얻은 일차식은 Y=991.2X-6807이었다.

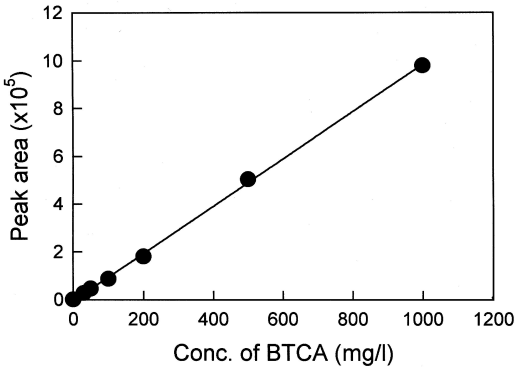
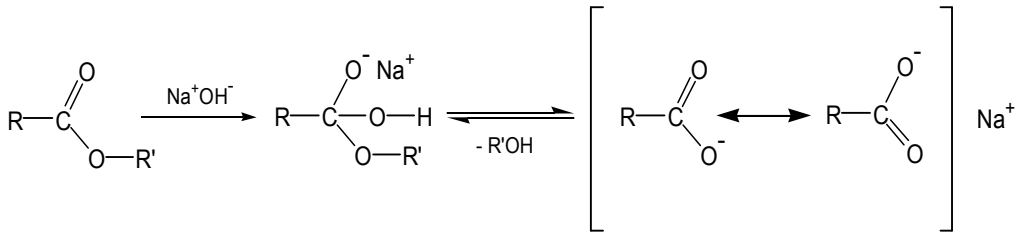



**Fig. 1.** Calibration curve for concentration of BTCA in the saponification liquor by HPLC analysis.

Table 1은 BTCA 처리 조건(BTCA 농도, 열처리 온도 및 처리 시간)에 따른 HPLC 측정 피크 면적과 검출된 BTCA 양을 나타낸 것이다. 표에서 처리조건에 따라 측정된 피크면적에서 초기 피크 값을 빼고 보정하였고, 실크의 경우 시료 혼용률에 의해 면 1g당 0.631g인 것을 1g으로 환산한 것으로, 실크가 면보다 약 2배 많은 양이 검출되었다. 미처리 시료의 경우 경사인 실크에서 BTCA검출 머무른 시간 영역인 8.40min에서 피크(면적 972,112)가 나타났다. 이것은 전처리 과정에서 고농도의 NaOH처리에 의해 실크가 완전히 용해되어 BTCA와 유사한 분자량의 물질이 생성된 것을 알 수 있었다.

Fig. 2는 Table 1의 처리 조건에 따른 BTCA의 검출량 변화를 그림으로 나타낸 것으로 큐어링(열처리) 온도 및 시간을 180℃, 3분으로 고정하고 BTCA 농도(1, 3, 5 및 7%)를 변화시킨 경우, BTCA 및 열처리 온도를 5%, 180℃로 고정하고 처리 시간(1, 3, 5 및 7분)을 변화시킨 경우, 그리고 BTCA 농도 및 열처리 시간을5%, 3 분으로 고정하고 열처리 온도를 150℃~180℃로 변화시킨 경우의 각 처리 조건에 따른 BTCA의 검출량 변화를 나타낸 것이다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 검출량




**Scheme 1.** Saponification reaction mechanism of an ester compound[5].

**Table 1.** Peak area and detected BTCA by HPLC analysis for silk/cotton fabrics treated with BTCA at various conditions

| Treating condition | | Retetion time | | Peak area | | | Detected BTCA(mg/l) | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Silk | Cotton | Silk | | Cotton | Silk | | Cotton |
| | | | | 1g | 0.614g | 1g | 1g | 0.614g | 1g |
| Blank | | 8.40 | 0 | 1793719 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| BTCA conc. (%) [1] | 1 | 8.38 | 8.48 | 2765831 | 596877 | 294608 | 987.6 | 609.0 | 304.1 |
| | 3 | 8.37 | 8.48 | 3077270 | 788100 | 598354 | 1301.8 | 801.96 | 610.5 |
| | 5 | 8.35 | 8.42 | 3688008 | 1163093 | 949011 | 1918.0 | 1180.3 | 964.3 |
| | 7 | 8.30 | 8.32 | 4224059 | 1492229 | 1111893 | 2458.8 | 1512.3 | 1128.6 |
| Curing time (min)[2] | 1 | 8.36 | 8.45 | 3317578 | 935649 | 766762 | 1544.3 | 950.8 | 780.4 |
| | 3 | 8.35 | 8.42 | 3688008 | 1163093 | 949011 | 1918.0 | 1180.3 | 964.3 |
| | 5 | 8.35 | 8.40 | 3924450 | 1308269 | 904303 | 2156.5 | 1326.8 | 919.2 |
| | 7 | 8.32 | 8.40 | 4112568 | 1423773 | 878544 | 2346.3 | 1443.3 | 893.2 |
| Curing temp. (℃)[3] | 150 | 8.27 | 8.14 | 3018299 | 751892 | 804947 | 1242.3 | 765.4 | 819.0 |
| | 160 | 8.27 | 8.14 | 3438692 | 1010013 | 844614 | 1666.4 | 1025.8 | 859.0 |
| | 170 | 8.22 | 8.16 | 3543583 | 1074416 | 954411 | 1772.3 | 1090.8 | 969.8 |
| | 180 | 8.35 | 8.42 | 3688008 | 1163093 | 949011 | 1918.0 | 1180.3 | 964.3 |

[1] Curing time/temp. : 3min/180℃.
[2] BTCA conc./curing temp. : 5%/180 ℃.
[3] BTCA conc./curing time : 5%/3min.

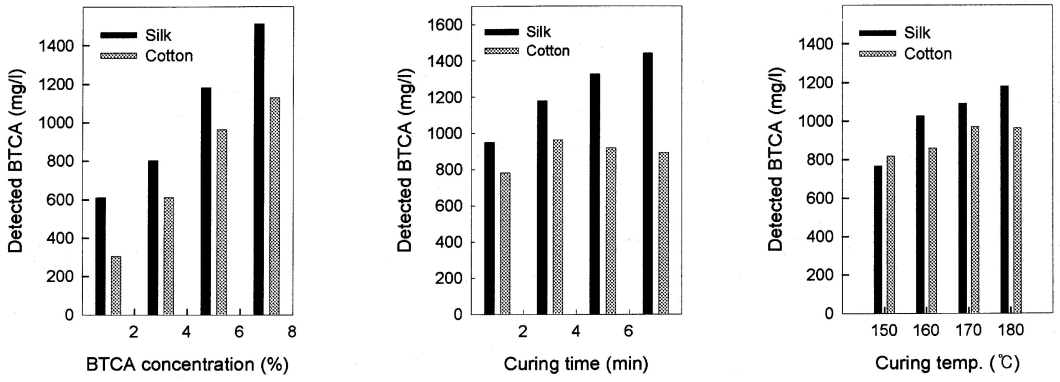



**Fig. 2.** Relationship between detected concentration of BTCA and treating conditions of silk/cotton fabric.

은 BTCA 농도 증가에 따라 증가하였다. 열처리 시간 및 온도에 따른 검출량의 변화는 시간의 증가에 따라 증가하였으나, 위사인 면의 경우 처리 시간 3분 이상과 처리온도 170℃ 이상에서는 감소하는 경향을 나타내어 처리시간 3분과 처리온도 170 ℃가 가장 효과적인 것으로 나타났다.

### 3.3 방추도 및 수축률

Fig. 3은 위의 처리조건에 따른 방추도를 나타낸 것으로 경사인 실크도 증가하고 있으나 위사인

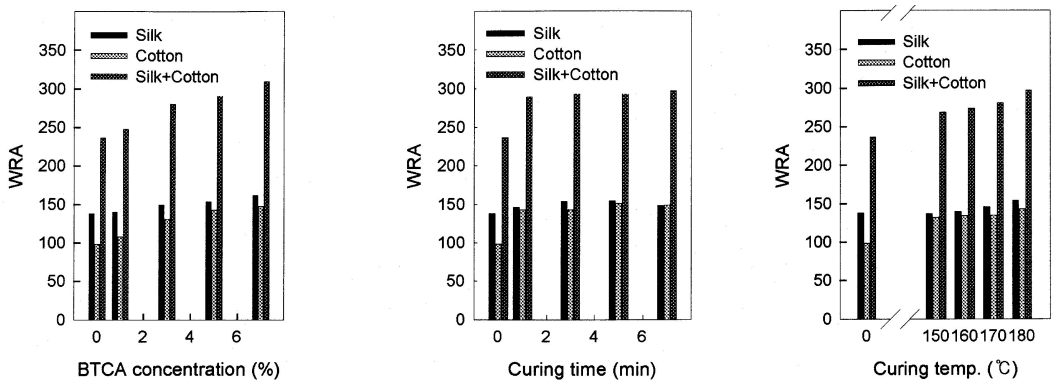



**Fig. 3.** Relationship between wrinkle recovery angle and treating conditions of silk/cotton fabrics.

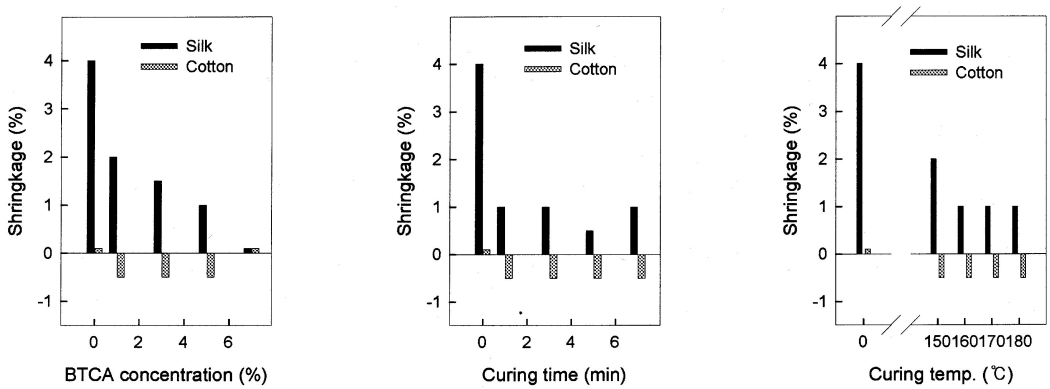



**Fig. 4.** Relationship between shrinkage and treating conditions of silk/cotton fabrics.

면의 증가 분이 방추도에 많이 반영되고 있다. 처리온도 150℃에서도 방추도 증가를 보였으며, 1분의 처리에서도 방추도가 증가하고 있고, 경·위사 모두 경·위사 방추도의 증가 분에 반영되고 있다. 방추도 값이 Table 1에서 검출된 결과와 일치하지 않는 것은 시직된 직물 조직상의 결함으로 인한 것으로 생각된다.

Fig. 4는 위의 처리 조건에 따른 수축률 변화를 나타낸 것으로 미처리 직물의 경우 경사인 실크의 수축률이 4%, 위사의 수축률이 0%로 경사에서 수축률이 크게 나타났으며, BTCA 각 처리조건에 따라 감소되는 경향을 보였고, 특히 BTCA의 최저 처리 조건에서도 큰 영향을 나타냈다. 처리시간의 경우 1분의 처리에서도 수축률의 큰 감소를 보였고, 처리 농도의 경우 농도 증가에 따라 균일한 수축률의 감소를 보였으며, 처리 온도의 경우 150℃에서도 수축률의 감소를 보였으나 160℃ 이상에서는 큰 차이는 없었다.

### 3.4 인장강도 및 굽힘특성

Fig. 5는 위의 처리 조건에 따른 인장강도를 나타낸 것으로 수지 가공에서 인장강도의 저하가 발생한다. 이것은 수지액이 직물에 스며들어 열처리에 의해 가교결합을 일으킬 때 이동이 생겨, 열에 의해 수분이 증발하면서 수지가 일제히 섬유의 표면 근처로 부상해서 나오기 때문에 수지를 섬유내부로 균일하게 분산시켜 마무리하는 것이 어려워, 힘이 가해질 때 그 힘을 섬유 전체로 분산하지 않고 섬유의 일부만으로 받아내기 때문이다[7]. 실크의 경우 면보다 BTCA 처리로 미처리 보다 인장강도의 저하는 있었으나, 처리조건의 차이에 따른 변화는 크지 않았다.

Fig. 6은 위의 처리조건에 따른 굽힘강성 $B$와의 관계를 나타낸 것으로 $B$값은 그 값이 클수록 굽히는 데 에 많은 힘이 드는 것을 나타내므로, 실크와 면 모두 미처리에 비해 BTCA 모든 처리 조건에서 유연함을 나타내고 있고, 특히 실크에서

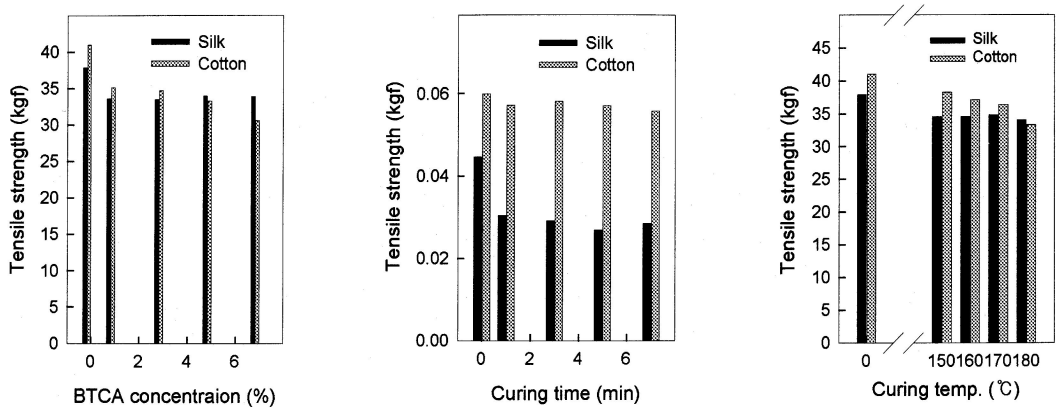



**Fig. 5.** Relationship between tensile strength and treating conditions for silk/cotton fabrics treated with BTCA.

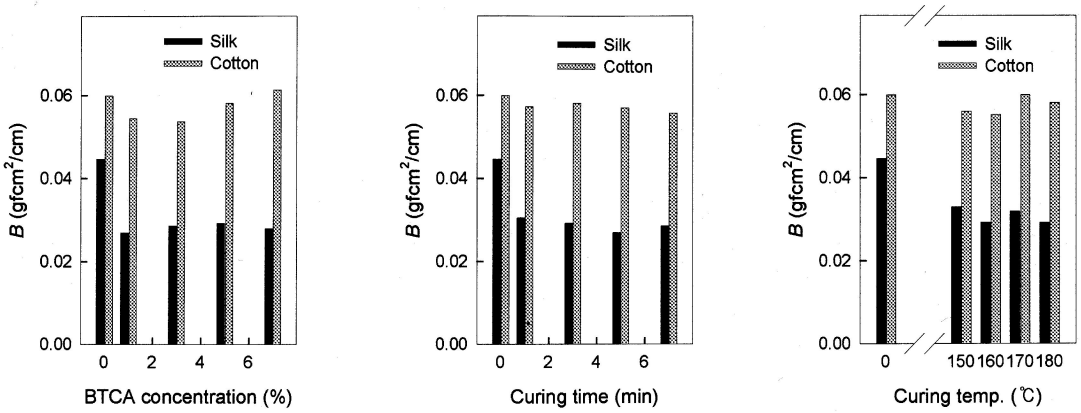



**Fig. 6.** Relationship between bending modulus and treating conditions of silk/cotton fabrics.

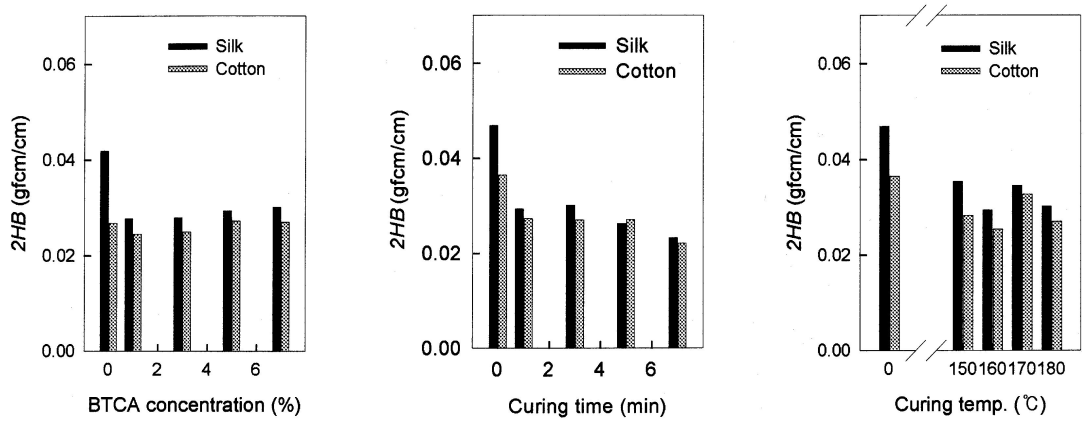



**Fig. 7.** Relationship between bending hysteresis width and treating conditions of silk/cotton fabrics.

그 값 차이가 커서 더욱 유연해짐을 알 수 있다.

Fig. 7은 위의 처리조건에 대한 굽힘거동에 대한 탄성적 성질을 나타내는 굽힘히스테리시스 폭 *2HB*를 나타낸 것으로 이것은 굽힘과 복원에 따른 에너지 차를 의미한다. 따라서 *2HB* 값이 작을수록 복원에 따른 에너지 손실이 적은 것을 나타내고, 처리된 직물의 변형이 적다는 것을 의미하므로 직물의 형태안정성이 크다는 것을 나타낸다. BTCA의 모든 처리조건에서 향상된 형태안정성을 나타내고 있다. 특히 온도의 변화에 따른 *2HB* 값은 160℃에서도 효과가 좋은 것으로 나타났다.

## 4. 결 론

실크/면 교직물에 방추성과 방축성을 부여하기 위하여 BTCA로 처리하고, HPLC로 정량분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. HPLC 분석으로 시료 직물에 가교된 BTCA의 양과 처리 온도가 높을수록, 농도가 증가할수록 가교량이 증가하였는데, 특히, 실크에서 많은 양이 검출되었다.
2. 인장강도는 BTCA 처리조건이 고농도, 고온, 장시간일수록 감소하였다.
3. 구김회복각은 BTCA 처리조건이 고농도, 고온, 장시간일수록 증가하였다.
4. 직물의 굽힘 특성과 수축률은 BTCA의 최저 처리조건(저농도)에서도 개선되었다.
5. HPLC에 의해 반응후 BTCA의 존재를 정량적으로 확인할 수 있었고, 처리조건에 따른 BTCA 검출량과 물리적 특성이 서로 일치하는 경향을 보였다.

## 참고문헌


1. C. Q. Yang, Effect of pH on Non-formaldehyde Durable Press Finishing of Cotton Fabric ; FT-IR Spectroscopy Study, Part I : Ester Crosslinking, *Textile Res. J.*, **63**, 420~430(1993).
2. H. M. Choi, C. M. Welch, and N. M. Moris, Nonphosphorus Catalysts for Formaldehyde-Free DP Finishing of Cotton with 1,2,3,4-Butanetetracarboxylic Acid, Part I : Aromatic N-Hetereocyclic Compounds, *Textile Res. J.*, **64**, 650~657(1993).
3. J. L. Park, E. S. Lee, and S. W. Ko, Durable Press Finish of Cotton Fabrics eith 1,2,3,4-Butanetetracarboxylic Acid, *J. Korean Fiber Soc.*, **33**, 429~435(1996).
4. C. Schramm, B. Rinderer, and O. Bobleter, Nonformaldehyde DP Finishing with BTCA-Evaluation of the Degree of Esterification by isocratic HPLC, *Textile Chem. Color.*, **29**, 37~41(1997).
5. C. Schramm, B. Rinderer, and O. Bobleter, Quantitative Determination of BTCA Bound to Cellulosic Material by Means of isocratic HPLC, *Textile Res. J.*, **68**, 821~827(1998).
6. C. M. Welch, Tetracarboxylic Acids as Formaldehyde-Free Durable Press Finishing Agents, Part I : Catalyst, Additive, and Durability Studies, *Textile Res. J.*, **58**, 480~486(1988).
7. S. H. Cho and M. C. Lee, Durable Press Finishing of Silk/Cotton Fabrics with BTCA (1), -Effect of Treating Conditions on Physical Properties-, *J. Kor. Soc. Dyers Finishers*, **14**, 43~50(2002).
8. M. Tsukata and H. Shiozaki, Chemical and Property Modification of Silk with Dibasic Acid Anhydrides, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 2637~2644(1989).
9. H. P. Hong, "*Crosslinking of Silk with 1,2,3,4-Butanetetracarboxylic Acid and Properties of Crosslinked Silk Fabrics*", Ph.D. dissertation, Seoul Nation Univ., pp.20~22(1994).