

## polycarboxylic acid 처리면포의 Ester 가교결합의 가수분해 ( I )

<sup>1</sup>강인숙배현숙

창원대학교 자연과학대학 의류학과  
(2003. 4. 15. 접수/2003. 6. 12. 채택)

### Hydrolysis of the Ester Crosslinking on Cotton Fabric Treated with Polycarboxylic Acid( I )

<sup>1</sup>In-sook Kang and Hyun-sook Bae

Dept. of Clothing & Textiles , Chang-won National University  
(Received April 15, 2003/Accepted June 12, 2003)

**Abstract**—In this research, we applied FT-IR spectroscopy to study the hydrolysis of the ester-crosslinking formed by various polycarboxylic acids on the cotton fabric. We observed the following; (1) the ester-crosslinking is less durable to hydrolysis than ether-crosslinking under all conditions; (2) the ester-crosslinking formed by polycarboxylic acids having more than three carboxyl groups, such as butanetetra-carboxylic acid (BTCA), are substantially more durable to hydrolysis than the acids having two or three carboxyl groups, such as maleic and citric acid; (3) alkaline conditions drastically accelerate the hydrolysis of both urea- and ester-crosslinking; and (4) the ester-crosslinking formed by poly(maleic acid) is more resistant to hydrolysis at alkaline conditions than BTCA. (5) polycarboxylic acid molecules were removed from the fabric at same rate as the hydrolysis of the ester linkage. FT-IR spectroscopy has proved to be a useful analytical technique for evaluating the hydrolysis of the crosslinked cotton fabric.

**Keywords** : polycarboxylic acid, hydrolysis, FR-IR spectroscopy, ester-crosslink, carbonyl band

#### 1. 서 론

Durable press 가공은 pad-dry-cure 방식으로 가공제를 섬유직물에 적용하여 섬유내부에 분자간 가교를 형성하여 분자간의 미끄러짐을 방지하므로 방추성을 부여하게 된다. 이때 사용되는 가공제는 대부분 포름알데히드를 함유하는 N-methylol 수지를 사용하게 되는 데, 이 가공제는 셀룰로오스 섬유직물의 방추성을 향상시키는 면에서 우수하지만 가공포에서 발산되는 유리 포름알데히드는 그것이 가지는 자극적인 냄새와 인체에 미치는 독성 때문에 논란이 되어 나라에 따라 이를 규제하였고, 따

라서 포름알데히드를 함유하지 않는 가공제의 개발에 관심을 가지게 되었다.

포름알데히드를 함유하지 않는 가공제 중에서 가장 관심을 모았던 것은 polycarboxylic acid 이었다.<sup>1-3)</sup> polycarboxylic acid는 분자당 3-6 개의 COOH 기를 가지고 있어 pad-dry-cure 과정을 거치면 polycarboxylic acid의 두 인접한 COOH의 탈수 반응에 의해 5각형의 무수화합물이 만들어지고 다시 이 무수화합물이 면섬유의 셀룰로오스와 ester 가교결합을 생성하여 섬유에 방추성을 부여하게 되는 데<sup>4,5)</sup> polycarboxylic acid의 가공효과의 지속성은 ester결합의 내구성에 의존하게 된다. ester결합의 내구성은 유리 carboxyl group이 수소이온 형태인지 나트륨이온 형태인지에 따라 달라지기 때문에

<sup>1</sup>Corresponding author. Tel. : +82-55-279-7471; Fax.: +82-55-279-7470; e-mail: kangis@changwon.ac.kr

촉매의 종류에 따라 내구성이 달라지는데 약 알카리 촉매에서 polycarboxylic acid 가 셀룰로오스의 OH기와 에스테르반응을 하여 cyclic anhydride 를 형성하게 되는 데 이 경우 가수분해가 힘들어져 내구성이 증진된다. 일반적으로 알데히드, 에폭사이드, 활성비닐 화합물에 의한 ether 결합의 분자간 가교는 내구성이 비교적 좋으나 polycarboxylic acid와 같은 가공제에 의한 ester 결합의 분자간 가교는 내구성이 떨어진다.<sup>6)</sup>

polycarboxylic acid 가 포름알데히드를 함유하지 않는 가공제로 주목을 받지만 에스테르 결합의 내구성에 관련된 연구는 미미한 편이다.

본 연구는 polycarboxylic acid로 maleic acid(MA), citric acid(CA), 1, 2, 3, 4 - butanetetra carboxylic acid(BTCA) 그리고 poly maleic acid(PMA) 를 택하여 pH가 다른 용액에서 분자간 가교 ester 결합의 특성은 알아볼 수 있는 FT-IR 분석<sup>7,8)</sup>에 의해 내구성을 검토하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시료 및 시약

면직물은 발호와 표백이 끝난 미국 시험용 표준 백포(Style 400)로 무게 3.20/yd<sup>2</sup>인 직물을 그대로 사용하였다. polycarboxylic acid로 사용된 1, 2, 3, 4 - BTCA, MA, CA는 Aldrich(미국), 그리고 PMA(500~100정도)는 Ciba-Geigy(미국), Dimethylol dihydroxy ethylene urea(DMDHEU)는 Freedom Chemical 에서 제공받았다.

그밖에 사용된 시약은 1급 및 특급을 사용하였다.

### 2.2 직물의 가공처리

polycarboxylic acid와 -MA(6%), CA(6.6%), BTCA(6%), PMA(6%) - 촉매 monosodium phosphate(4%) 가 혼합된 용액에 시료를 침지하고 Wet pick up 100~110%(Cromtax 3-Roll Laboratory Padder)로 패딩하였다.

패딩처리한 면직물은 핀텐더(Mathis, curing oven)에서 80℃로 10분간 건조하고 185℃에서 3분 동안 큐어링하였다.

처리포는 증류수로 행구어 미 반응된 산과 촉매를 제거하여 85℃에서 5분간 건조한 후 실온의 0.1M NaOH 용액에서 2분간 처리하고 무수물과 carboxyl을 carboxylate anions으로 변화시켜 ester carboxyl band를 carboxyl carbonyl band에서 분리시

켰다.<sup>9,10)</sup> 최종적으로 185℃에서 5분간 건조하여 사용하였다.

### 2.3 Ester 결합의 가수분해

185℃에서 3분간 큐어링한 처리포를 70℃ 증류수(pH 7.7), 0.5% 세액(세제 Tide, pH 10.9), 1% Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(pH 12.3) 그리고 2% NaOH(pH 13.4) 용액에서 규정시간 동안 교반하면서 가수분해시켰다. 증류수로 3번 행군 다음 0.1M NaOH 용액으로 3분간 처리하고 80℃에서 10분간 건조하여 FT-IR로 분석하였다.

### 2.4 FT-IR 분석<sup>11)</sup>

IR-spectra 는 적외선 분광기(Nicolet 510 FT-IR)를 이용하여 얻었는데 resolution은 4cm<sup>-1</sup>, 100 scans, absorbance mode(-log R/R<sub>0</sub>)이고 KBr 분말이 background spectrum을 위해 사용되었다. 1710~1730cm<sup>-1</sup>에 나타난 carbonyl band는 셀룰로오스의 C-H결합과 관련 있는 1318cm<sup>-1</sup>에 대해 표준화하였다. 시료는 wiley mill에 의해 분말로 제조하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 DMDHEU 수지가공포의 ether 결합의 가수분해

전통적인 durable press 가공제로 사용된 N-methylol 수지중의 대표적인 것은 DMDHEU로 이는 cellulose 와 ether 결합에 의해 면직물에 방추성을 부여하는 것으로 알려져 있다. 반면에 polycarboxylic acid 가공포의 방추성은 acid 의 COOH 기와 cellulose OH기 간에 형성된 ester 결합에 의해 얻어지게 된다. 따라서 수지가공포의 방추효과와 지속성은 면직물의 OH와 가공제 간에 형성된 ether 결합과 ester 결합의 가수분해 정도에 따라 달라진다. 본 연구에서 polycarboxylic acid 에 의한 ester 결합의 가수분해 정도를 DMDHEU 의 ether 결합과 비교하기 위하여 8% DMDHEU 와 촉매 2% MgCl<sub>2</sub> 용액에 면직물을 처리하여 160℃에서 3분간 열처리하여 증류수로 3번 행구어 미반응된 DMDHEU는 제거한 DMDHEU 수지가공포의 FT-IR spectra 결과는 Fig. 1과 같다. 1714cm<sup>-1</sup>에 나타난 carbonyl band는 면섬유에 고착된 DMDHEU 로써 면과 ether 결합을 한 정도를 나타낸다. Wei<sup>12)</sup>에 의하면 1714cm<sup>-1</sup>에 나타난 carbonyl band 강도는 방추성과의 상관계수가 0.94 정도로 높게

나타났기 때문에 ether 결합정도를 나타낸다고 하였다. 따라서 가수분해를 한 후 FT-IR spectra에 나타난 carbonyl band 강도의 변화는 곧 ether 결합의 변화를 나타낸다.

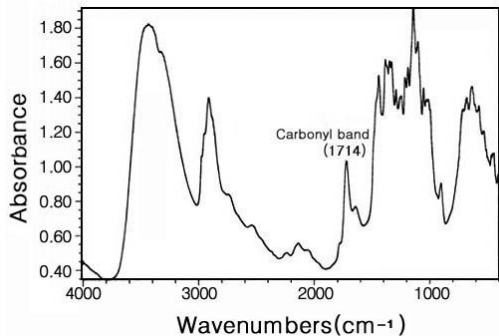


Fig. 2. Phyoacoustic infrared spectra of cotton fabric finished with DMHDEU.

DMDHEU로 가공된 면포를 pH가 다른 70 °C 증류수(pH 7.7), 0.5% 세제액(Tide, pH 10.9) 그리고 1% Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(pH 12.3) 용액에서 196시간 가수분해하여 분자간 가교를 형성한 ether 결합을 carbonyl band 강도의 변화로 검토한 결과는 Fig. 2 와 같다

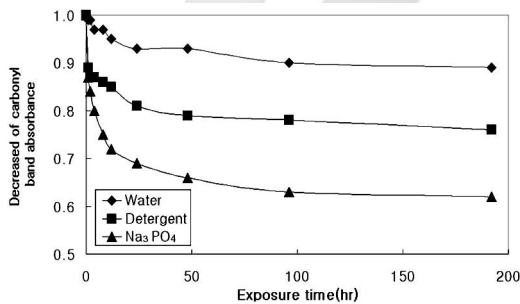


Fig. 3. Decrease of carbonyl band absorbance of cotton fabric treated with DMDHEU and hydrolyzed in different solution at 70 °C.

용액의 종류에 관계없이 DMDHEU로 가공한 면직물은 수용액에서 서서히 carbonyl band가 감소하고 있어 DMDHEU와 면직물간에 분자간 가교로 형성된 ether 결합의 가수분해가 서서히 진행되고 있음을 알 수 있다. 처음으로 용액에 노출되는 초기에는 carbonyl band 강도가 많이 감소하지만 노출시간이 길어질수록 carbonyl band 강도 변화는 그다지 크지 않다. 가수분해 초기에 carbonyl band의 강도가 많이 저하하는 것은 DMDHEU 가공포

에 미반응된 DMDHEU의 탈락에 원인이 있다고 생각된다. 가수분해 용액의 종류에 따른 효과에서 carbonyl band의 감소는 증류수, 세액, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 용액 순으로, 따라서 용액의 pH가 증가할수록 DMDHEU에 의해 형성된 ether 결합의 내구성은 감소한다.

70 °C, 0.5%세제용액에서 196시간 가수분해하면 DMDHEU 가공포의 carbonyl band의 강도는 20% 정도 감소하고 있고, 이는 일반가정세탁의 조건에 비하여 세액농도와 용액의 온도가 높은 조건이다. 따라서 DMDHEU는 일반세탁과정에서는 비교적 내구성이 있는 가공제로 인식된다.

### 3.2 polycarboxylic acid 가공포의 ester 결합의 가수분해

polycarboxylic acid 중에서 COOH의 개수가 다른 MA(2개), CA(3개), BTCA(4개) 그리고 polymer 로 PMA를 택하여 4% NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>를 촉매로 하여 면직물에 가공한 후 0.1M NaOH 용액으로 처리하여 무수물과 carboxyl기를 carboxylate anions으로 변화시켜 carboxyl carbonyl band를 ester carbonyl band에서 분리시켜<sup>9,10)</sup> Fig. 3의 FT-IR spectra를 얻었다. polycarboxylic acid 가공포에 나타난 두 carbonyl band 1721~1728cm<sup>-1</sup>과 1580~1588cm<sup>-1</sup>은 각각 ester carbonyl 과 carboxylate carbonyl을 나타내는 것이다. 1721~1728cm<sup>-1</sup>에 나타난 ester carbonyl에는 면섬유의 cellulose와 polycarboxylic acid 간에 단순결합에 의한 ester와 cellulose와의 분자간 가교에 의한 ester를 다 함께 포함하고 있다.

Table 1은 사용된 polycarboxylic acid의 구조와 그의 가공포에 대한 carbonyl band 강도를 나타낸 것이다. polycarboxylic acid 간에 다소 차이는 있지만 carboxylate carbonyl은 0.7~0.8 정도, ester carbonyl은 0.5~0.6 정도 그리고 두 carbonyl 간에 비는 약 0.6~0.8정도였다.

Wei<sup>12)</sup>에 의하면 BTCA의 1724cm<sup>-1</sup>에 나타난 ester carbonyl band 강도와 산 알칼리 적정에 의한 직물과 결합한 ester의 량은 0.985 정도의 상관성이 있고, ester carbonyl band와 방추성간에는 0.989 정도의 상관성이 있다고 하였다. 따라서 polycarboxylic acid 가공포를 가수분해하여 1721~1728cm<sup>-1</sup>에 나타나는 ester carbonyl band의 변화를 측정함으로써 polycarboxylic acid의 내구성을 검토할 수 있다.

DMDHEU와 마찬가지로 polycarboxylic acid로 가

공된 포를 pH가 다른 증류수, 세제액(Tide 0.5%), Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(1%), 그리고 NaOH(2%) 용액에서 가수분해를 한 후 ester carbonyl의 강도 변화를 DMDHEU 가공포의 carbonyl의 강도변화와 비교한 결과는 Fig. 4, 5, 6 과 같다

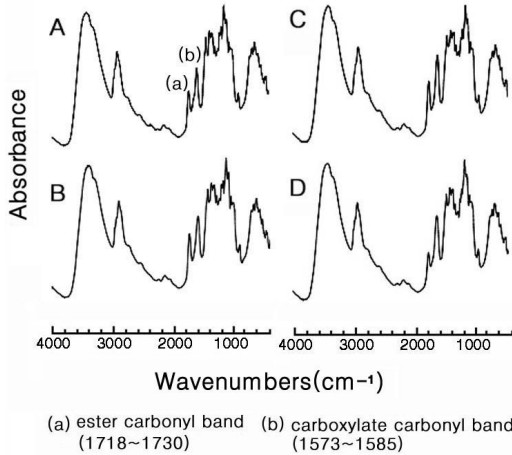


Fig. 3. Photoacoustic infrared spectra of cotton fabric finished with polycarboxylic acid (A) MA, (B)CA, (C)BTCA, (D)PMA.

용액의 종류에 관계없이 대체로 polycarboxylic acid로 가공된 포의 ester carbonyl이 DMDHEU 가공포의 carbonyl에 비해 많이 감소하였다. DMDHEU 가공포의 경우 pH 12.3의 알칼리 용액에서 196시간 가수분해한 결과 carbonyl band 감소는 한 30% 정도이지만 polycarboxylic acid 가공포인 경우 ester carbonyl band의 강도는 80~90% 정도 감소되었다. 따라서 polycarboxylic acid 가공포의 ester 결합의 내구성이 DMDHEU 가공포의 ether

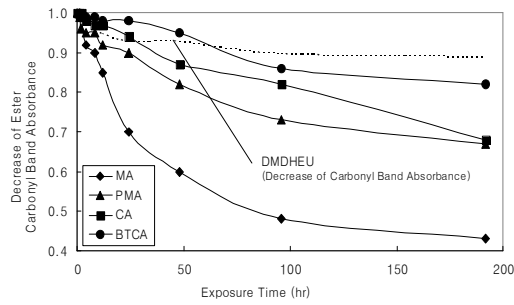


Fig. 4. Decrease of ester carbonyl band absorbance of cotton fabric treated with carboxylic acid and hydrolyzed in deionized water at 70 °C.

Table 1. The structure and name of the polycarboxylic acids ; carbonyl band intensity and carbonyl band intensity ratio of the finished cotton fabrics with polycarboxylic acid

Structure and name of the polycarboxylic acids	Carboxylate carbonyl absorbance	Ester carbonyl band absorbance	Carbonyl band intensity(ester/carboxyl)
$\begin{array}{c} \text{HOOC} & & \text{COOH} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} & \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$ maleic acid (MA)	0.71	0.49	0.70
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\   \\ \text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{COOH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$ citric acid (CA)	0.72	0.56	0.78
$\begin{array}{c} \text{HOOC} & & \text{COOH} \\   & &   \\ \text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}$ 1,2,3,4-butanetetracarboxylic acid (BTCA)	0.81	0.60	0.74
$\begin{array}{c} \text{HOOC} & & \text{COOH} \\   & &   \\ [-\text{CH}-\text{CH}-]_n \end{array}$ poly(maleic acid)(PMA)	0.78	0.46	0.59

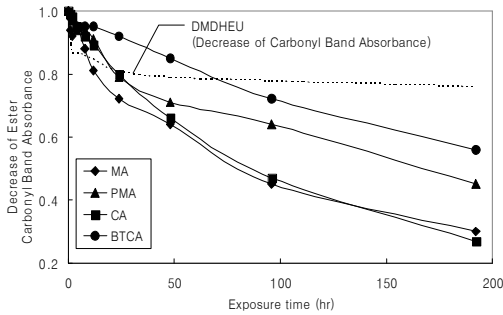


Fig. 5. Decrease of ester carbonyl band absorbance of cotton fabric treated with carboxylic acid and hydrolyzed in 0.5% detergent solution at 70 °C

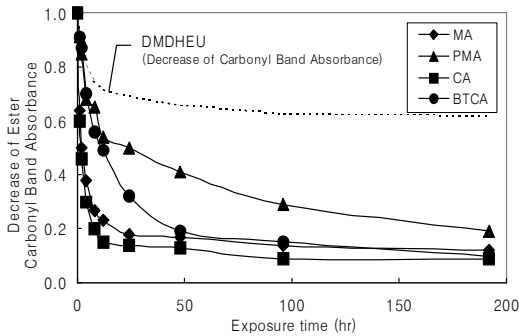


Fig. 6. Decrease of ester carbonyl band absorbance of cotton fabric treated with carboxylic acid and hydrolyzed in 1% Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> solution at 70 °C

결합에 비하여 현저히 낮았다.

이러한 경향은 pH가 높은 용액에서 polycarboxylic acid와 DMDHEU 간의 차이가 심했다. 그러나 전 가수분해 과정을 통하여 볼 때 polycarboxylic acid와 DMDHEU의 내구성에는 차이가 있다. Fig. 4, 5에서 polycarboxylic acid로 가공한 면직물이 용액에 노출한 초기에는 오히려 DMDHEU 가공포에 비하여 내구성이 좋았다. 이는 polycarboxylic acid로 가공한 포는 ester carbonyl기를 carboxyl carbonyl로부터 분리하기 위하여 0.1M NaOH 용액으로 처리할 때 미리 미반응된 polycarboxylic acid가 얼마간 제거되었지만 DMDHEU 가공포는 그 과정이 생략되었기 때문에 생겨난 일시적인 현상이라고 생각된다.

용액의 종류에 따른 효과는 DMDHEU 가공포의 효과와 유사하게 polycarboxylic acid의 종류에 관계없이 용액의 pH가 증가할수록 ester 결합의 가수분해율은 증가하였다. 그러나 용액의 내용에 따

라 polycarboxylic acid의 ester 결합의 가수분해되는 순서는 서로 차이가 있었다. 증류수에선 BTCA, CA=PMA, MA 순으로, 세액에선 BTCA, PMA, CA=MA 순으로, 그리고 Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 용액에서 50시간까지 PMA, BTCA, MA, CA 순으로 감소하였다. 대체로 BTCA와 PMA가 내구성이 있는 반면 CA, MA의 내구성은 부족하였다.

특히 증류수에서 polycarboxylic acid가 가진 COOH 개수에 따른 효과가 두드러져 COOH의 개수 4, 3, 2의 순서인 BTCA, CA, PMA, MA의 순으로 ester carbonyl band의 강도가 줄어들어 COOH의 개수가 많을수록 가공포의 ester 결합의 내구성은 커진다. 실제 가정세탁 조건인 세액에서 가수분해 후의 carbonyl band 감소율은 40~70% 정도가 되었지만 그 중에서 BTCA의 감소율이 가장 낮았다.

한편 MA의 ester 결합의 내구성은 적는데 비하여 MA의 polymer인 PMA의 내구성은 대단히 좋은데, 특히 용액의 pH가 증가할수록 PMA의 내구성은 다른 polycarboxylic acid에 비하여 대단히 우수하다. Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 용액에서 가수분해시간이 50시간 경과하면 PMA를 제외하고 모든 polycarboxylic acid는 비슷한 결과를 갖게 되는데 이는 노출 50시간 이후가 되면 면직물에 존재하는 ester의 결합량이 극도로 적기 때문에 상호간 변별력이 없어진 것이라 생각된다. 이때 존재하는 ester 결합은 ester에 의한 분자간 가교라기 보다는 단순히 셀룰로오스와 결합되어 있는 polycarboxylic acid 분자일 것으로 생각된다. ester carbonyl band의 강도가 초기의 20% 정도인 경우 더 가수분해가 될 수 있는지를 확인하기 위하여 70°C, 2% NaOH (pH 13.4)에서 CA, BTCA, PMA 가공포를 256 시간 가수분해하여 잔존하는 ester carbonyl량을 검토하였다(Fig. 7)

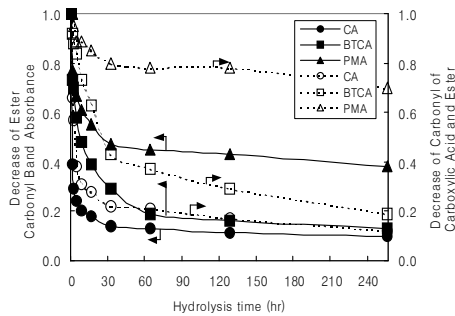


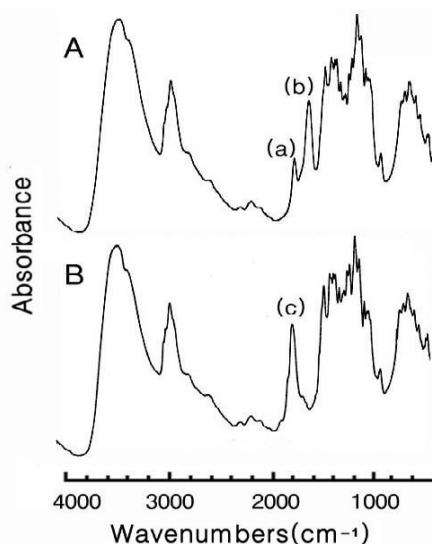
Fig. 12. Decrease of ester carbonyl, and carboxylic acid and ester absorbance of cotton fabric treated with carboxylic acid and hydrolyzed in 2% NaOH solution at 70 °C.

이중에서 PMA의 ester 결합의 내구성이 가장 좋았는데 PMA의 경우 ester carbonyl의 감소가 계속 진행된다. 그러나 CA와 BTCA의 경우 가수분해 시간이 60시간 경과하면 가수분해가 더 진행되더라도 polycarboxylic acid 가공포에 잔존하는 ester carbonyl 량은 일정하다. 따라서 polycarboxylic acid로 가공한 포에는 더 이상 가수분해가 진행되더라도 직물에 일정량의 ester carbonyl은 존재할 것으로 보여진다.

3.3 Ester 가교 결합의 가수분해와 polycarboxylic acid의 유실

polycarboxylic acid로 면직물을 ester화 시켰을 때 면직물에 존재하는 carbonyl의 형태는 -COO-, -COOH-, 그리고 -COO<sup>o</sup>의 3가지이다 가수분해 과정에서 가공포에 존재하는 carbonyl의 종류에 따른 변화를 파악하기 위하여 polycarboxylic acid 가공포를 가수분해 한 후 0.1N HCl를 처리하여 1580~1588cm<sup>-1</sup>에 있는 carboxylate anion을 1721~1728cm<sup>-1</sup>에 중첩시켰다. Fig. 8은 PMA 처리포의 중첩 전후의 IR spectra 이다. 따라서 1721~1728cm<sup>-1</sup>의 band는 carboxylic acid 와 ester에 있는 전 carbonyl을 나타낸다. Fig. 8 B의 (C) carboxylic acid와 ester에 있는 전 carbonyl을 Fig. 8의 A의 (a)에 나타난 ester carbonyl과 Fig. 7의 오른쪽과 함께 비교하였다. Fig. 8에서 보면 polycarboxylic acid의 종류에 관계없이 ester carbonyl band 감소와 carboxylic acid와 ester 결합을 함께 나타낸 전 carbonyl band의 감소는 가수분해 시간의 경과에 따른 경향은 유사하지만 polycarboxylic acid 간 차이가 있다. BTCA의 경우 ester carbonyl band의 감소가 carboxylic acid와 ester를 함유한 carbonyl의 감소율에 비해 크지 않다. 이는 유실되는 가공제에 비해 가공제에 의해 가교결합된 ester의 절단이 빠르지 않음을 의미한다. 그러나 PMA와 CA의 경우 두 carbonyl 간의 감소율이 유사한데 이는 ester 결합이 가수분해와 동시에 가공제가 직물에서 유실되기 때문이다.

carbonyl band 1721~1728cm<sup>-1</sup>에 나타난 ester carbonyl band는 면섬유의 cellulose와 polycarboxylic acid간에 형성된 단순결합에 의한 ester와 cellulose와의 분자간 가교에 의한 ester 결합을 함께 나타낸 것으로 방추성에 직결되는 분자간 가교결합을 나타내는데 제한점이 있다<sup>9)</sup>. 따라서 carbonyl band intensity ratio(ester/carboxylate)가 오히려 분자간 가



(a) ester carbonyl band (1718~1730)  
 (b) carboxylate carbonyl band (1573~1585)  
 (c) carbonyl of carboxylic acid and ester (1721~1728)

Fig. 13. Infrared spectra of cotton fabric treated with PMA. (A)treated with an 0.1M NaOH (B)treated with an 0.1M HCl (C)carbonyl of carboxylic acid and ester.

교의 특징을 잘 설명하는 함수가 될 수 있다.

Fig. 9, 10은 내구성에서 차이가 많은 BTCA와 MA 가공포를 택하여 증류수와 NaOH 용액에서 가수분해한 후 ester carbonyl band와 carbonyl band intensity ratio를 함께 나타낸 것이다. Fig. 9에서 가수분해 초기에 다소 carboxylate carbonyl에 비하여 ester carbonyl의 비율이 증가하는 것은 수용액과 가공포가 처음 접촉하였을 때 직물과 느슨하게 부착되어 있는 polycarboxylic acid가 탈락되어 상대적으로 ester carbonyl이 일시적으로 많기 때문인 것으로 생각된다. 그러나 Fig. 10에선 ester 결합의 가수분해가 급속히 진행되므로 그런 효과는 관찰되지 않았다.

가수분해 진행과정에서 증류수와 NaOH 용액에서 ester carbonyl과 carbonyl band intensity ratio 사이에 차이가 있었다. 증류수에서 ester 가교결합의 가수분해가 진행되지만 또한 carbonyl band intensity ratio도 서서히 감소하고 있다. 따라서 이는 ester 가교의 가수분해가 polycarboxylic acid의 유실보다 진행이 빠름을 의미한다. 그러나 ester의

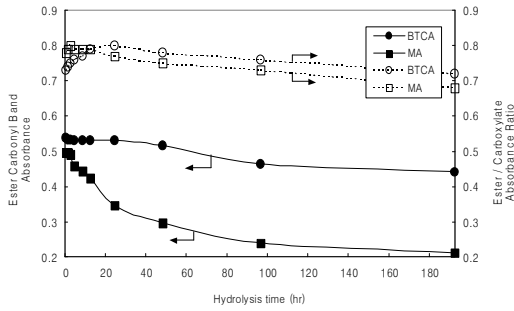


Fig. 14. Ester carbonyl band absorbance and carbonyl band intensity ratio of cotton fabric treated with carboxylic acid and hydrolyzed in deionized water at 70 °C.

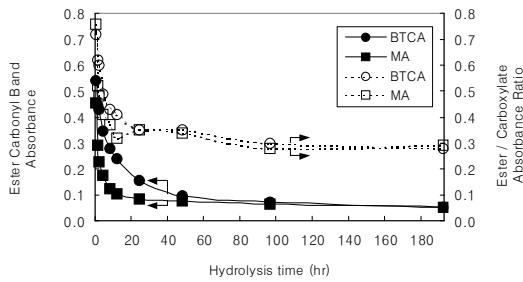


Fig. 15. Ester carbonyl band absorbance and carbonyl band intensity ratio of cotton fabric treated with carboxylic acid and hydrolyzed in 2% NaOH solution at 70 °C.

가수분해가 급속히 진행되는 NaOH 용액에선 가수분해 20~80시간에선 ester/carboxylate ratio가 일시적으로 상승되어 ester의 가수분해보다 polycarboxylic acid의 유실이 더 많은 것으로 나타났다. 가수분해 20~80시간 이후에선 ester의 가수분해도 더 이상 진행되지 않고 그에 따라 두 carbonyl 간의 비율도 일정하였다.

Fig. 7과 Fig. 9, 10의 결과를 종합하면 ester의 가수분해가 완만히 진행되는 용액에선 ester 결합의 가수분해가 polycarboxylic acid의 유실에 비해 빠르게 진행되지만 NaOH 용액에서와 같이 pH가 높아 가수분해 진행이 빠르면 ester의 가수분해와 polycarboxylic acid 유실이 같은 비율로 동시에 진행된다.

#### 4. 결 론

Polycarboxylic acid 처리면포의 ester 가교결합의 가수분해를 검토하기 위하여 MA, CA, BTCA 와

PMA를 가공한 면직물을 pH가 다른 용액으로 가수분해하여 ester 결합의 변화를 FT-IR분석으로 검토하고, DMDHEU 가공포의 ether 결합과 서로 비교하였다.

1. 가수분해 용액의 종류에 관계없이 polycarboxylic acid에 의한 ester 가교는 DMDHEU에 의한 ether 가교에 비해 내구성이 현저히 떨어졌다.
2. carboxyl기가 3개 이상인 polycarboxylic acid에 의해 형성된 ester 가교가 3개 이하인 polycarboxylic acid에 의해 형성된 ester 가교보다 내구성이 좋았지만 pH가 높은 용액에서는 PMA가 오히려 BTCA에 비해 ester 결합의 내구성이 더 좋았다.
3. polycarboxylic acid의 종류에 관계없이 가수분해 용액의 pH가 높을수록 ester 결합의 가수분해는 급속히 진행되었고, 잔존하는 ester 결합량이 초기의 10~20% 정도가 되면 더 이상 ester의 가수분해는 일어나지 않았다.
4. pH가 높은 용액에서 ester 결합의 가수분해와 polycarboxylic acid의 유실이 같은 비율로 진행되지만 상대적으로 pH가 낮은 용액에선 ester 결합의 가수분해가 polycarboxylic acid의 유실보다 빨랐다.

#### 감사의 글

이 논문은 2001년도 창원대학교 연구비에 의하여 연구되었음.

#### 참고문헌

1. Laemmermann, D., New Possibilities for Non-Formaldehyde Finishing of Cellulosic Fibers. *Melliand Textilber.* **3**, 274~279(1992).
2. Welch, C. M., Formaldehyde-Free durable Press Finishes. *Rev. Prog. Color.* **22**, 32~41 (1992).
3. Welch, C. M., Formaldehyde-Free DP Finishing with polycarboxylic acids. *Am. Dyest. Rep.* **84** (2), 19~26, 132(1994).
4. Yang, C. Q., Infrared Spectroscopy Studies of the Effects of Catalyst on the Ester Crosslinking of Cotton Cellulose by polycarboxylic acids, *J. Appl. Polym. Sci.* **50**, 2047~2053(1993).
5. Yang, C. Q., Infrared Spectroscopy Studies of the Cyclic Anhydride as the Intermediate for the

- Ester Crosslinking of Cotton Cellulose by Polycarboxylic Acid, I: Identification of the Cyclic Anhydride Intermediate, *J. Appl. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **31**, 1187~1193.
6. Welch, C. M., Tetracarboxylic Acids as Formaldehyde-free Durable Press Finishing Agents, *Textile Res. J.* **58**, 480~486(1988).
  7. Morris, N. M., and Andrews, B. A. K. Determination of polycarboxylic acids on Cotton Fabric by FT-IR Spectroscopy. *Textile Chem. Color.* **26**(2), 19~23(1994).
  8. Morris, N. M., Catalano, E.A. and Andrews, B. A. K., FT-IR Determination of Degree of Crosslinking polycarboxylic acid Cross-link Finishing of Cotton *Cellulose* **2**, 31~39(1995).
  9. Yang, C. Q., characterizing the Ester Crosslinkages of Cotton Cellulose with FT-IR Photoacoustic Spectroscopy. *Textile Res. J.* **61**, 377~384(1996).
  10. Yang, C. Q., and Bakshi, G., Quantitative Analysis of the Nonformaldehyde Durable Press Finish on Cotton Fabric: Acid-Base Titration and Infrared Spectroscopy. *Textile Res. J.* **66**, 377~384(1996).
  11. Kang, In-Sook and Yang, C. Q., Mechanical strength of Durable Press Finished Cotton Fabric. Part 1: Effects of Acid Degradation and Crosslinking of Cellulose by polycarboxylic acids, *Textile Res. J.* **68**, 865~870(1998).
  12. Wei, W. and Yang, C. Q., Predicting the Performance of Durable Press Finished Cotton Fabric with Infrared Spectroscopy, *Textile Res. J.* **69**, 145~161(1999).