

〈研究論文(學術)〉

## Poly(maleic acid)/Citric Acid 혼합 처리면포의 Ester 가교결합의 가수분해

<sup>1</sup>강인숙·배현숙

창원대학교 자연과학대학 의류학과

### Hydrolysis of the Ester Crosslink on Cotton Fabric Treated with Combination of Poly(maleic acid) and Citric Acid

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

*Dept. of Clothing & Textiles, Chang-won National University*

(Received March 19, 2005/Accepted May 10, 2005)

**Abstract**— In this research, we investigated hydrolysis of the ester crosslinking on cotton fabric treated with polymer of maleic acid(PMA), citric acid(CA) and combination of polymer of maleic acid and citric acid using Fourier transform infrared spectroscopy.

The rate of hydrolysis of the ester crosslinkage increased with pH regardless of the type of polycarboxylic acid used and even after hydrolysis for 256 hour in pH 13.4 solution, the treated fabric retained 10-20% ester crosslinkage. The durability to alkaline hydrolysis of the ester crosslinkage formed by CA was lower than that of by PMA and combination of poly(maleic acid) and citric acid indicating that the ester formed by CA on the cotton fabric is more susceptible to hydrolysis than that formed by PMA and combination of PMA and CA. The total amount of ester and polycarboxylic acid molecules removed from fabric increased with increasing hydrolysis time but the rate of hydrolysis of ester linkage were higher than that of removal of polycarboxylic acid molecule from the fabric. The characteristic of hydrolysis of fabric treated with combination of PMA and CA was related with the mixing ratio of PMA and CA in treating fabric.

**Keywords** : *poly(maleic acid), citric acid, hydrolysis, FT-IR spectroscopy, ester-crosslink, carbonyl band*

#### 1. 서 론

포름알데히드를 함유하는 N-methylol 수지는 셀룰로오스 섬유직물의 방추성을 향상시키는 면에서 우수하지만 가공포에서 발산되는 유리 포름알데히드의 독성이 논란이 되어 1980년 중반 이후, DP 가공의 최대 관심은 포름알데히드를 함유하지 않는

가공제의 개발이었다.

포름알데히드를 함유하지 않은 가공제 중에서 가장 관심을 모았던 것은 maleic acid(MA), citric acid(CA), butanetetracarboxylic acid(BTCA), succinic acid(SUA), tartaric acid(TA) 등의 polycarboxylic acid (이하 PCA) 이었다.<sup>1,3)</sup> 이들 PCA는 분자당 3-6 개의 COOH기를 가지고 있어 pad-dry-cure 과정을 거치면 PCA의 두 인접한 COOH의 탈수 반응에 의해 5각형의 무수화합물이 만들어지고 다시 이 무수화합물

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

이 면섬유의 셀룰로오스와 에스터기 가교 결합을 생성하여 섬유에 방추성을 부여하게 된다.<sup>4,5)</sup>

PCA의 가공효과의 지속성은 에스터기 결합의 내구성에 의존하게 된다. 에스터기 결합의 내구성은 유리 carboxyl group이 수소이온 형태인지 나트륨이온 형태인지에 따라 달라지기 때문에 촉매의 종류에 따라 내구성이 달라지는데 약 알칼리 촉매에서 PCA가 셀룰로오스의 OH기와 에스테르반응을 하여 cyclic anhydride를 형성하게 되는데 이 경우 가수분해가 힘들어져 내구성이 증진된다. 일반적으로 알데히드, 에폭사이드, 활성비닐 화합물에 의한 이썬결합의 분자간 가교는 내구성이 비교적 좋으나 PCA와 같은 가공제에 의한 에스터기 결합의 분자간 가교는 내구성이 떨어진다.<sup>6)</sup> PCA가 포름알데히드를 함유하지 않는 가공제로 주목을 받기 위해서는 내구성에 관련된 연구가 필요하지만 국내외적으로 에스테르 결합의 내구성에 관련된 연구는 미미한 편이다.

전보<sup>7,8)</sup>에서 본 연구자는 carboxyl기의 개수가 다른 PCA의 내구성을 용액의 종류를 달리하여 검토한 바 있다. 이에 의하면 용액의 pH에 따라 에스터기 결합의 가수분해 유형에는 차이가 있어 pH가 높은 용액에서 에스터기 결합의 가수분해와 carboxylic acid의 유실이 같은 비율로 진행되지만 상대적으로 pH가 낮은 용액에선 에스터기 결합의 가수분해가 carboxylic acid의 유실보다 빨랐다.

그리고 PCA의 내구성은 carboxyl기의 개수에 영향을 많이 받아 carboxyl기의 개수가 3개 이하인 MA, CA의 내구성은 carboxyl기의 개수가 4개 이상인 BTCA나 poly maleic acid(PMA)에 비해 떨어졌다.<sup>8)</sup>

본 연구는 전보에서 에스터기 결합의 내구성이 비교적 약한 것으로 파악된 CA와 내구성이 우수한 PMA를 혼합하여 가공했을 때 가공포의 에스터기 결합의 내구성을 용액의 조건에 따라 FT-IR 분석<sup>4,5)</sup>으로 검토하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시료 및 시약

면직물은 발호와 표백이 끝난 미국 시험용 표준 백포(Style 400)로 무게 3.20/yard<sup>2</sup>인 직물을 그대로 사용하였다. PCA로 사용된 CA는 Aldrich(미국),

그리고 PMA(500~100 정도)는 Ciba-Geigy(미국)에서 제공받았다.

그 밖에 사용된 시약은 1급 및 특급을 사용하였다

### 2.2 직물의 가공처리

6%의 CA, PMA 단독 용액, 그리고 규정된 비율로 혼합한 6%의 PMA와 CA의 혼합용액에 촉매로 4% monosodium phosphate을 넣고 용액에 시료를 침지하여 wet pick up 100~110%(Cromtax 3-Roll Laboratory Padder)로 패딩하였다. 패딩 처리한 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 처리하여 무수물과 carboxyl을 carboxylate anions으로 변화시켜 에스터기 carboxyl band를 carboxylate carbonyl band에서 분리시켰다.<sup>9,10)</sup> 최종적으로 185℃에서 5분간 건조하여 사용하였다.

### 2.3 에스터기 결합의 가수분해

185℃에서 3분간 큐어링한 처리포를 70℃, pH가 다른 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>7)</sup>

IR-spectra는 적외선 분광기(Nicolet 510 FT-IR)를 이용하여 얻었는데 resolution은 4cm<sup>-1</sup>, 100 scans, absorbance mode(-log R/R0)로 하였고 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 가수분해시 PCA 처리포의 ester 및 carboxylate carbonyl band의 변화

PCA 가공포의 방추성은 PCA의 COOH기와 셀룰로오스의 OH기 간에 형성된 에스터기 결합에 의해

**Table 1.** The structure and name of the PCA ; band intensity ratio of the finished cotton fabrics with PCA

Structure and name of the PCA	citric acid (CA)	poly(maleic acid) (PMA)	CA+PMA
		$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\overset{\text{COOH}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	$\text{HOOC}-\overset{\text{COOH}}{\underset{\text{[CH-CH]}}{\text{[CH-CH]}}}-\text{COOH}$
carbonyl of carboxylic acid and ester	0.77	0.75	0.78
Carboxylate carbonyl absorbance	0.72	0.78	0.73
Ester carbonyl band absorbance	0.56	0.46	0.51
Carbonyl band intensity(ester/carboxyl)	0.78	0.59	0.70

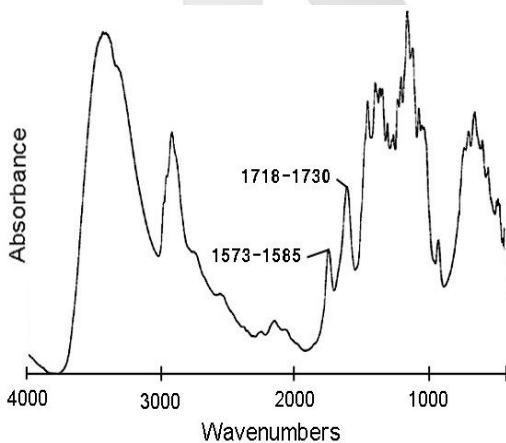
얻어지게 된다. Table 1은 PMA와 CA의 구조와 PMA와 CA의, 그리고 PMA와 CA의 혼합처리포의 여러 carbonyl band 강도를 나타낸 것이다. PCA 간에 다소 차이는 있지만 카르복시산의 카르보닐기와 에스터기는 0.75-0.8 정도, carboxylate carbonyl은 0.7-0.8정도, 에스터기 carbonyl은 0.5-0.6 정도, 그리고 carbonyl band intensity(ester/carboxyl)는 약 0.6~0.8 정도로 매우 유사하였다.

Wei<sup>9)</sup>에 의하면 BTCA의 1724cm<sup>-1</sup>에 나타나는 ester carbonyl band 강도와 산-알칼리 적정으로 측정된 직물과 결합한 ester의 양은 0.985 정도의 상관성이 있고, ester carbonyl band와 방추성간에는 0.989 정도의 상관성이 있으며, carbonyl band 강도

는 방추성과의 상관계수가 0.94정도로 carbonyl band의 강도가 높을수록 방추성은 커진다고 하였다. Fig. 1은 CA의 처리포를 0.1M NaOH 용액에서 2분간 처리하고 무수물과 carboxyl을 carboxylate anions으로 변화시켜 ester carbonyl band를 carboxyl carbonyl band에서 분리시킨 후의 FT-IR 스펙트럼이다. 1718-1730에 나타난 피크는 ester carbonyl band이고 carboxylate carbonyl band는 1573-1585에 나타났는데 이런 형태는 PMA 처리포의 스펙트럼도 동일하였다.

수지가공포의 방추효과와 지속성은 면직물의 OH와 가공제의 COOH기 사이에 형성된 에스터기 결합의 내구성에 따라 달라질 것이다. 따라서 가수분해를 한 후 FT-IR spectra에 나타난 carbonyl band 강도의 변화로서 PCA에 의한 에스터기 결합의 가수분해 정도를 파악하여 분자간 가교의 내구성을 파악할 수 있다. 따라서 PCA 가공포를 가수분해하여 1721-1728cm<sup>-1</sup>에 나타나는 ester carbonyl band의 변화를 측정함으로써 PCA의 내구성을 검토할 수 있다.

여러 pH 용액에서 가수분해의 시간을 달리하여 PMA 및 CA 가공포의 ester carbonyl의 강도 변화를 검토한 결과는 Fig. 2, 3과 같다. Fig. 2, 3에 의하면 PMA 및 CA 처리포의 ester carbonyl의 강도변화는 pH에 관계없이 가수분해 시간이 증가되면 처리포의 ester carbonyl의 강도는 감소하고 있는데 가수분해 초기에는 ester carbonyl의 강도가 비교적 급격히 감소하지만 시간이 경과하면 가수분해 시간에 따른 감소율은 감소한다. 가수분해 초기, ester



**Fig. 1.** Infrared spectrum of cotton fabric finished with CA and then treated with an 0.1M NaOH.

carbonyl의 강도의 급격한 감소는 가공 포에 비교적 느슨히 존재하던 ester carbonyl의 가수분해가 원인이기도 하고 가수분해 시간이 경과되면 면직물에 존재하는 탈락할 수 있는 에스터기 량이 상대적으로 줄어들기 때문인 것으로 생각된다.

그리고 PMA 및 CA 처리포의 ester carbonyl 강도 변화는 pH에 따라 차이를 보이고 있다. pH가 10인 용액에서 가공포를 가수분해 시켰을 때는 PMA 및 CA의 처리제에 따른 차이가 없이 비슷한 결과를 보이고 있어 196시간 가수분해를 하면 PMA 및 CA 처리 포에서 ester carbonyl 강도는 70% 정도는 유지가 되는 것으로 나타났다. 그러나 가수분해 용액의 pH가 높은 경우, 가공제의 종류에 따른 차이는 크게 나타났다. pH 10에서는 거의 비슷한 결과를 보였지만 pH 11 이상인 용액으로 가수분해하면 PMA 처리포의 경우 가수분해시간 196 시간이 되면 ester carbonyl의 강도는 50% 정도는 유지가 되지만 CA 처리포에서는 30% 정도가 유지된다. 그리고 가수분해 용액의 pH 12 이상이 되면 PMA 처리 포에서는 가수분해 시간의 경과에 따른 변화가 비교적 서서히 감소되지만 CA 처리 포의 경우, 가수분해가 초기 단계에서 ester carbonyl의 강도가 급속히 감소하여 가공포가 가진 원래의 ester carbonyl의 강도의 10%로 떨어지고 가수분해 시간이 증가하여도 더 이상의 ester carbonyl 감소는 없었다.

가공포가 가진 원래의 ester carbonyl의 강도가 10%로 유지되는 것은 이 상태에서 면직물에 존재하는 에스터기는 면직물에 분자간 결합을 한 가교 결합 에스터기 결합이라기 보다는 단순히 셀룰로오스와 결합되어 있는 가공제분자일 것으로 생각된다. 이러한 현상은 PMA 처리 포에서도 가수분해 시간이 경과되어 ester carbonyl의 강도가 낮게 되면 나타나리라 예상된다. 일반적으로 CA 처리 포에 비하여 PMA 가공포의 에스터기 결합의 내구성은 PMA의 분자간 구조의 안정성에 기인하는 것으로 생각된다. Yang<sup>10)</sup>에 의하면 PCA가 셀룰로오스와 에스터기 결합을 하기 위하여 acid가 가지고 있는 COOH끼리 먼저 고리상의 무수물의 중간체를 형성하고 다음 단계에서 이 중간체가 셀룰로오스의 OH와 결합을 하는 것으로 알려져 있다. PMA 처리 포는 열처리과정에서 안정된 고리상의 무수물의 중간체를 형성하지만 CA의 경우 3개의 한정된 COOH는 안정된 고리화합물을 형성하기가 어렵고,

게다가 CA가 가지고 있는 OH기에 의하여 셀룰로오스와 단단한 가교결합이 힘들기 때문으로 생각된다.

한편  $1578\text{cm}^{-1}$ 에 나타난 band는 원래 음이온의 carboxylate의 carbonyl이 NaOH 처리로 인하여 carboxylate로 변환된 것으로 셀룰로오스와 에스터기 결합을 하지 않고 있는 carbonyl로서 미반응된 가공제로 생각된다.

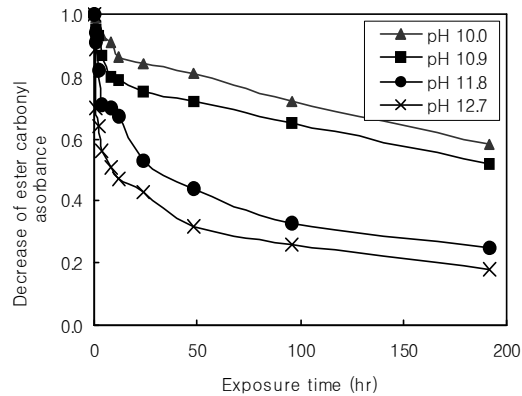


Fig. 2. Decrease of ester carbonyl absorbance of cotton fabric treated with PMA and hydrolyzed in different pH solution at 70 °C.

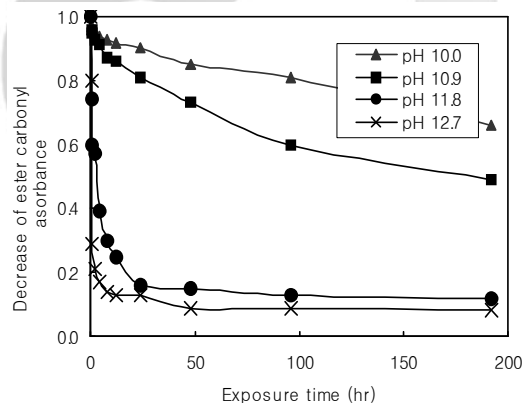


Fig. 3. Decrease of ester carbonyl absorbance of cotton fabric treated with CA and hydrolyzed in different pH solution at 70 °C.

Fig. 4는  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  용액에서 가수분해가 진행됨에 따라 PMA 및 CA 처리 포에 존재하는 에스터기 결합과 carboxylate의 변화추이를 나타낸 것이다. PMA 및 CA 처리포의 carboxylate carbonyl 강도

변화도 ester carbonyl 과 마찬가지로 용액의 종류에 관계없이 가수분해 시간이 증가되면 처리포의 ester carbonyl 의 강도는 감소하고 있는 데 가수분해 초기에는 ester carbonyl 의 강도가 비교적 급격히 감소하지만 시간이 경과하면 가수분해 시간에 따른 감소율은 감소하고 이러한 경향은 PMA보다 CA에서 더욱 크게 나타났다.

따라서 가공제의 종류에 관계없이 가수분해가 진행 되는 동안 가공 포에 존재하는 에스터기 결합과 carboxylate량의 변화추이는 매우 유사하다. 가수분해가 진행됨에 따라 가공 포에서 유실되는 에스터기와 carboxylate 의 량은 증가하는 데 이러한 경향은 carboxylate보다는 에스터기에서 크게 나타났고 carboxylate과 에스터기량의 차이는 가수분해 초기보다는 후기에 심했는데, 이러한 결과는 Fig. 5에서 용이하게 확인이 된다.

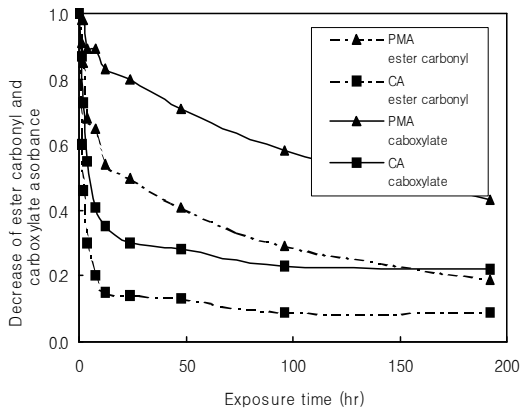


Fig. 4. Decrease of ester carbonyl and carboxylate absorbance of cotton fabric treated with CA and PMA and hydrolyzed in  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  solution at  $70^\circ\text{C}$ .

Fig. 5는 PMA 및 CA 처리포를  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  용액에서 시간에 변화를 주어 가수분해한 후 0.1M NaOH 용액에서 2분간 처리하여 ester carbonyl band를 carboxyl carbonyl band에서 분리시킨 spectra를 중첩한 것이다. 이에 의하면 PMA, CA 가공포의 알칼리용액에서의 가수분해시간이 증가할수록 ester carbonyl band와 carboxylate carbonyl band는 감소하는 데 이러한 경향은 PMA가공 포보다는 CA 가공 포에서 두드러지게 나타났다.

CA가공 포에서 가수분해 시간이 1 분경과하면 ester carbonyl band 강도는 50%정도 감소하여 가

수분해 초기에 대부분의 ester carbonyl band가 없어지지만, PMA가공 포의 경우, 가수분해시간이 증가함에 따라 ester carbonyl band 강도가 점차적으로 감소하고 있다. 그리고 PMA 및 CA 처리 포에서 ester carbonyl band에 비하여 carboxylate carbonyl band의 감소율은 크다. 가수분해과정에 있어 carboxylate보다는 에스터기에서 감소율이 더 큰 것은 셀룰로오스와 에스터기를 형성한 결합이 먼저 가수분해가 되어 끊어져서 carboxylate가 되어 유실되기 때문에 가수분해 초기단계보다는 후기단계에서 처리 포에서 유실되는 에스터기가 carboxylate보다는 많은 것으로 생각되는데, 이러한 현상은 특히 CA가공 포에서 확인이 된다, CA가공포의 경우 가수분해가 1시간 진행되면 ester carbonyl band의 감소는 급격하지만 ester carbonyl band의 감소에 비하면 carboxylate carbonyl band의 감소는 상대적으로 낮은 것도 가수분해과정에서 셀룰로오스에 형성된 에스터기 결합이 먼저 가수분해가 되어 carboxylate carbonyl로 되었다가 carboxylate carbonyl로 유실되기 때문으로 생각된다.

이를 보다 구체적으로 검토하기 위하여 carboxylate와 ester carbonyl을 중첩시켜 가공 포에 있는 전 carbonyl의 량을 가수분해의 시간에 따라 검토하였다

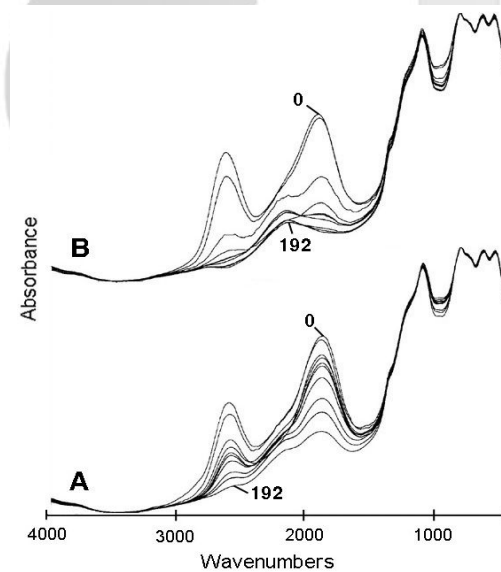


Fig. 5. Infrared spectra overlapped of cotton fabric finished with PMA(A) and CA(B) and hydrolyzed in  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  solution at  $70^\circ\text{C}$  for different times. (0, 1, 2, 4, 8, 12, 24, 48, 96, 192 hr)

### 3.2 Ester 가교 결합의 가수분해와 PCA의 유실

PCA로 면직물을 에스터화 시켰을 때 면직물에 존재하는 carbonyl의 형태는  $-COO-$ ,  $-COOH$ , 그리고  $-COO^{\circ}$ 의 3가지이다.

가수분해 과정에서 가공포에 존재하는 carbonyl의 종류에 따른 변화를 파악하기 위하여 CA 가공포를 가수분해 한 후 0.1N HCl를 처리하여  $1580 \sim 1588cm^{-1}$ 에 있는 carboxylate anion을  $1721 \sim 1728cm^{-1}$ 에 중첩시켜 carboxylic acid와 에스터기에 있는 전 carbonyl를 하나의 peak에 나타낸 결과는 Fig. 6과 같다.

carbonyl band  $1721 \sim 1728cm^{-1}$ 에 나타난 ester carbonyl band는 면섬유의 cellulose와 PCA 간에 형성된 단순결합에 의한 에스터기와 cellulose와의 분자간 가교에 의한 에스터기 결합을 함께 나타낸 것으로 방추성에 직결되는 분자간 가교결합을 나타내는데 제한점이 있지만<sup>1)</sup> 가공포내에 존재하는 PCA 정도를 예측하는 또 다른 접근 방법이기도 하다.

Fig. 7은 2% NaOH (pH 13.4) 용액에서 가수분해의 시간을 달리한 CA처리 포에 0.1N HCl를 처리하여  $1580 \sim 1588cm^{-1}$ 에 있는 carboxylate anion을  $1721 \sim 1728cm^{-1}$ 에 중첩시켜 전 carbonyl를 하나의 peak에 나타낸 IR spectra이다. Fig. 7에 의하면 가수분해 2시간이 경과하면 가공포에 존재한 전

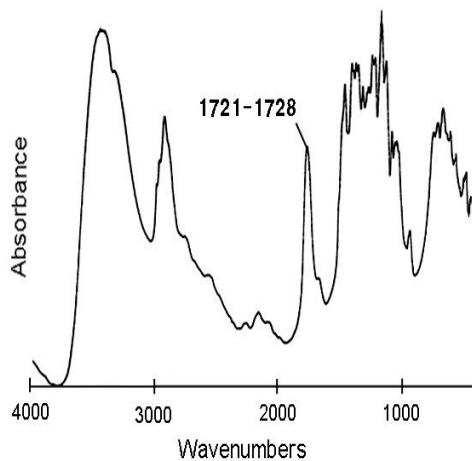


Fig. 6. Infrared spectra of cotton fabric finished with CA and then treated with an 0.1M HCl solution.

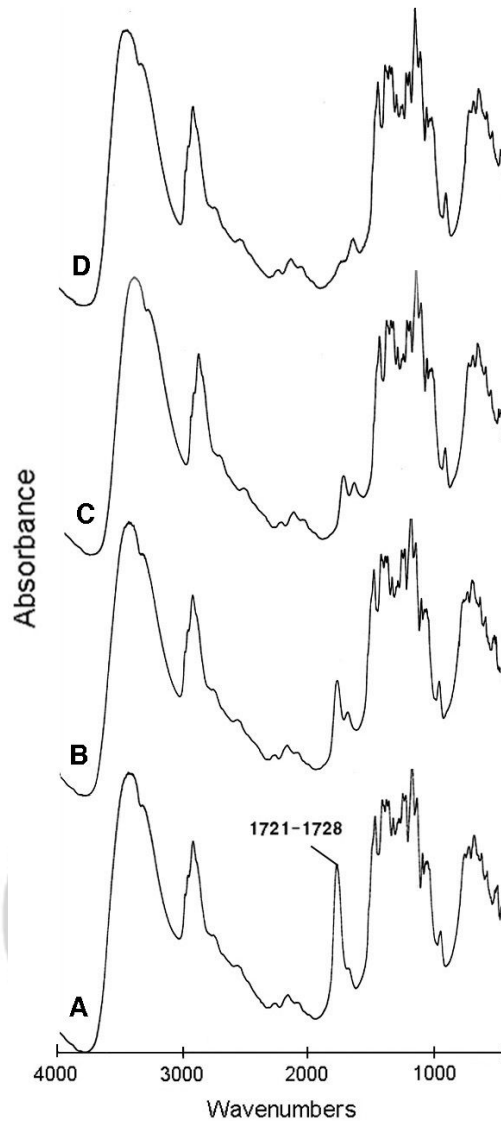


Fig. 7. Infrared spectra of cotton fabric finished with CA and hydrolyzed in 2% NaOH solution at  $70^{\circ}C$  for different times. (A;0, B;2, C;4, D;256 hr)

carbonyl은 40% 정도 감소하고 가수분해를 256 시간하면 가공포에 존재하였던 carbonyl의 90%가 유실되는 것으로 보인다.

이러한 현상이 가공제의 종류에 따라 차이가 있는지를 확인하기 위하여 PMA처리 포를 CA처리 포와 동일한 조건에서 가수분해하여 CA처리 포의 결과와 비교하였다.(Fig. 8)

Fig. 8에 의하면 가수분해가 진행되는 초기에는 가수분해 시간이 길어지면 가공포에 존재하는 전 carbonyl band 강도 급속히 감소하지만 어느 시점이 지나면 더 이상 전체 carbonyl band 강도는 변하지 않고 비교적 일정한 값이 유지된다.

PMA처리 포에서는 원 가공 포의 80%정도 유지되는데 비하여 CA처리 포에서는 20% 정도가 유지되어 두 가공제 간에 차이가 많았다. 앞서 고찰한 여러 pH 용액에서 가수분해의 시간을 달리하여 PMA 및 CA 가공포의 ester carbonyl의 강도 변화에 있어 PMA처리 포에 있어 pH12.7의 용액에서 196시간 가수분해를 했을 경우 처리포의 ester carbonyl의 band강도는 25% 정도가 유지가 된다.

그러나 pH가 보다 높은 NaOH(pH 13.4) 용액에서 가수분해를 하여 검토된 전 carbonyl band 강도는 여전히 80%정도가 유지되는데, 이는 PMA처리 포에 있어 에스터기 결합은 붕괴되었지만 처리 포에는 여전히 많은 양의 PMA가 남아 있는 것으로 파악된다. 한편 CA처리 포의 경우는 pH12.7의 용액에서 ester carbonyl의 강도 10% 정도 유지가 되고 pH 13.4 용액에서 전 carbonyl band 강도는 20% 정도로 유지되어 CA로 남아 있는 양이 아주 낮았다. 이는 PMA는 열처리 과정에서 PMA 분자간 무수 고리 화합물을 형성하는 데 이 화합물이 유동성이 약하고 비교적 안정된 형태이기 때문에 강한 알칼리 용액에 장시간 가수분해 후에도 가공 포에 다량으로 존재하는 것으로 생각된다.

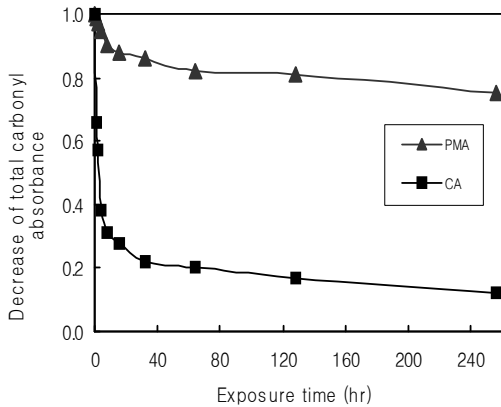
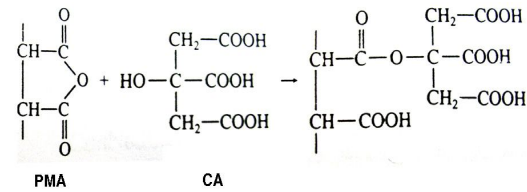


Fig. 8. Decrease of total carbonyl absorbance of cotton fabric treated with CA and PMA and hydrolyzed in 2% NaOH solution.

### 3.3 혼합 PMA 및 CA처리포의 분자간 가교의 내구성

PMA는 열처리 과정에서 PMA 분자 간 무수물의 중간 환화합물을 형성하는 데 이 중간생성물의 크기로 인하여 유동성이 부족하여 셀룰로오스의 OH에 접근하기가 쉽지 않기 때문에 분자간 가교제로서의 효율성이 떨어진다. 그리고 CA도 분자간 구조가 가교제로 효율성이 높은 butanetetra-carboxylic acid(BTCA)와 비슷한 구조를 가지고 있지만 CA에 있는 OH에 의하여 역시 셀룰로오스의 OH에 접근하기가 쉽지 않다. PMA와 CA를 혼합하면 아래 구조식과 같이 열처리과정에서 형성된 PMA의 환화합물은 개환되어 CA와 공유결합에 의하여 에스터기 반응을 하여 4개의 카르복실기를 가지게 되어 BTCA와 유사한 구조가 형성되어 가교제로서 좋은 결과<sup>9)</sup>를 가져왔다.



본 연구에서는 전보<sup>12)</sup>에 이어 혼합 PMA/CA 가공포의 가수분해에 대한 내구성을 검토하였다. 앞서 검토된 PMA 및 CA 단독 가공 포와 동일한 조건에서 혼합 PMA/CA(1:1) 가공 포의 ester carbonyl의 강도 변화를 검토한 결과는 Fig. 9와 같다. 혼합 PMA/CA처리 포의 ester carbonyl의 강도 변화도 PMA 및 CA 단독 가공포의 결과(Fig. 2,3)와 유사한 경향을 보였다. pH에 관계없이 가수분해 시간이 증가되면 처리포의 ester carbonyl의 강도는 감소하고 있는데 가수분해 초기에는 ester carbonyl의 강도가 비교적 급격히 감소하지만 시간이 경과하면 가수분해 시간에 따른 감소율은 감소한다. pH가 10인 용액에서 가공포를 가수분해 시켰을 때는 처리포에서 ester carbonyl 강도는 70% 정도는 유지가 되는 것으로 나타났다.

pH11인 용액으로 가수분해하면 혼합 PMA/CA 처리 포에서 가수분해 시간 196시간이 되면 ester carbonyl의 강도는 60% 정도는 유지가 되고 pH 12

이상이 되면 원래의 ester band 강도는 20% 정도가 유지가 된다. 이러한 결과는 PMA 처리 포에 비하여 에스터기 결합의 내구성은 떨어지지만 CA 처리 포에 비하여는 좋은 편이다.

carbonyl band  $1721 \sim 1728\text{cm}^{-1}$ 에 나타난 ester carbonyl band는 면섬유의 cellulose와 PCA 간에 형성된 단순결합에 의한 에스터기와 cellulose와의 분자간 가교에 의한 에스터기 결합을 함께 나타낸 것으로 방추성에 직결되는 분자간 가교결합을 나타내는데 제한점이 있다.<sup>11)</sup> 따라서 carbonyl band intensity ratio(ester/carboxylate)가 오히려 분자간 가교의 특징을 잘 설명하는 함수가 될 수 있다.

Fig. 10은 PMA, CA, 그리고 PMA+CA (1:1)로 가공한 면포를 pH 12.7에서 가수분해한 후 가공포의 ester carbonyl band와 carbonyl band intensity ratio의 변화를 함께 나타낸 것이다. PMA, CA 그리고 PMA+CA (1:1) 가공포에 있어 가수분해를 하지 않았을 때 ester/carboxylate ratio는 각각 0.60, 0.83 그리고 0.70이었다. CA에 비하여 PMA에서 carbonyl band intensity ratio가 낮은 것은 가공포에 존재하는 가공제의 양에 비하여 에스터기 결합이 적다는 것으로 이는 PMA가 가공포에서 형성한 중간생성물의 낮은 유동성과 환화합물을 형성함으로 셀룰로오스와 결합할 수 있는 극성이 줄어들기 때문으로 생각된다.

PMA에 CA를 혼합하였을 때 ester carbonyl band와 carbonyl band intensity ratio의 값은 PMA, CA의 단독 가공포의 값의 중간으로 나타났다. 그러나

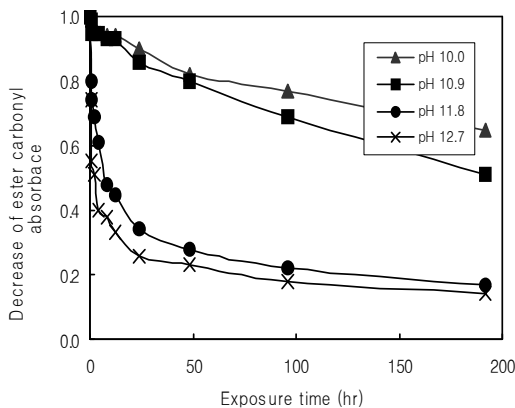


Fig. 9. Decrease of ester carbonyl absorbance of cotton fabric treated with PMA+CA (1:1) and hydrolyzed in different pH solution at 70 °C

가공포를 알칼리 용액으로 192시간 가수분해를 하면 ester carbonyl band의 감소율은 PMA, CA 그리고 PMA+CA (1:1)가 각각 82%, 92% 그리고 86%였고 carbonyl band intensity ratio의 감소율은 45%, 37% 그리고 41%였다. 따라서 CA가공 포에 비하여 PMA와 PMA+CA (1:1) 가공 포에서 에스터기 결합의 내구성은 좋았다. 그리고 모든 가공포에서 가수분해가 진행됨에 따라 carbonyl band intensity ratio의 감소하는 것은 에스터기 결합이 가수분해되는 속도에 비하여 가공포에서 가공제가 유실되는 속도가 늦기 때문이다.

가수분해 초기에 다소 carboxylate carbonyl에 비하여 ester carbonyl의 비율이 증가하는 것은 수용액과 가공포가 처음 접촉하였을 때 직물과 느슨하게 부착되어 있는 PCA가 탈락되어 상대적으로 ester carbonyl이 일시적으로 많기 때문인 것으로 생각된다. 그러나 Fig. 10에선 에스터기 결합의 가수분해가 급속히 진행되므로 그런 효과는 관찰되지 않았다.

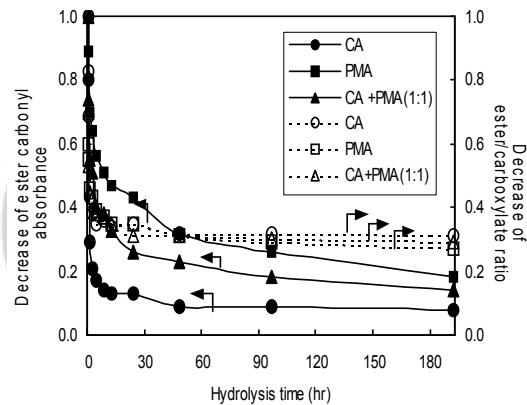


Fig. 10. Decrease of ester carbonyl absorbance and carbonyl band intensity ratio of cotton fabric treated with PMA, CA and PMA+CA(1:1) and hydrolyzed in pH 12.7 solution at 70 °C

PMA에 CA를 혼합시 그 혼합비에 따른 가공포의 ester carbonyl band와 carbonyl band intensity ratio의 변화를 1%  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  용액에서 192시간 가수분해하여 검토한 결과는 Fig.11와 같다. PMA+CA의 혼합비를 3:1, 1:1 그리고 1:3으로 변화를 주었을 때 원래 가공포의 ester/carboxylate ratio는 각각 0.67, 0.70 그리고 0.76으로 PMA의 혼합비가 클수

록 ester/carboxylate ratio는 줄어들었다.

가공포를 가수분해하면 ester carbonyl band의 감소율은 PMA/CA의 혼합비 3:1, 1:1 그리고 1:3일때 각각 83%, 84, 86% 였고, carbonyl band intensity ratio의 감소율은 43%, 43% 그리고 46%였다. 따라서 PMA에 CA를 혼합시 PMA의 혼합비가 증가할수록 ester carbonyl band와 carbonyl band intensity ratio의 감소율은 저하되었다 따라서 비록PMA와 CA를 혼합하더라도 두가공제간의 교호작용은 없고 단독의 특징이 내구성에서 그대로 나타나는 것으로 생각된다.

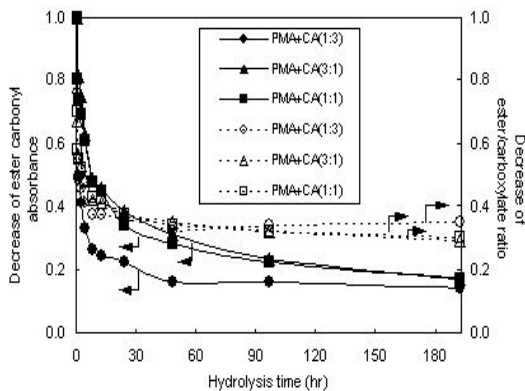


Fig. 11. Decrease of ester carbonyl absorbance and carbonyl band intensity ratio of cotton fabric treated with PMA+CA(1:1, 1:3, 3:1) and hydrolyzed in 1%  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  solution at 70 °C

#### 4. 결 론

PMA/CA 혼합 PCA 처리면포의 에스터기 가교 결합의 가수분해의 특징을 검토하기 위하여 PMA, CA, 그리고 PMA/CA 혼합물로 가공한 면직물을 pH가 다른 용액으로 가수분해하여 에스터기 결합의 변화를 FT-IR 분석으로 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

PMA, CA, 그리고 PMA/CA 가공포는 가수분해 용액의 pH가 높을수록 에스터기 결합의 가수분해는 급속히 진행되었고, 잔존하는 에스터기 결합량이 초기의 10~20% 정도가 되면 더 이상 에스터기의 가수분해는 일어나지 않았다. 가수분해가 진행됨에 따라 가공포에서 유실되는 에스터기와 carboxylate의 양은 증가하는데 이러한 경향은 car-

boxylate보다는 에스터기에서 크게 나타났다. 그리고 에스터기 결합이 가수분해되는 속도에 비하여 가공포에서 가공제가 유실되는 속도가 늦고, CA가 가공포에 비하여 PMA와 혼합PMA/CA 가공포에서 에스터기 결합의 내구성은 좋았다. 알칼리 용액에서 PMA/CA가공포의 가수분해의 특징은 혼합한 가공제의 비율에 따라 각각의 PMA와 CA가공포의 특징을 가지고 있었다.

#### 감사의 글

이 논문은 2003년도 창원대학교 연구비에 의하여 연구되었음.

#### 참 고 문 헌

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. Kang, I. S. 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).
8. Kang, I. S. and Bae, H. S., Hydrolysis of the Ester Crosslinking on Cotton Fabric Treated with

- Polycarboxylic Acid, *J. Korea soc. Dyers & finishers*, **15**(4), 24-31(2003).
9. Wei, W., yang and C. Q., Predicting the Performance of Durable Press Finished Cotton Fabric with Infrared Spectroscopy, *Textile Res. J.*, **69**, 145-161 (1999).
  10. Yang, C. Q. and Xilie W., Formation of Cyclic Anhydride Inetermediate and Esterification of Cotton Cellulose by Multifuntional Carboxyo Acids: An Infrared Spectroscopy Study. *Textile Res. J.*, **66**, 595-603(1996).
  11. Yang, C. Q., Characterizing the Ester Cross linkages of Cotton Cellulose with FT-IR Photoacoustic Spectroscopy. *Textile Res. InSTITUTE*, **61**, 298-305(1991).
  12. Yang, C. Q., Xilie W. and Kang, I. S, Ester Crosslinking of Cotton Fabric by Polymeric Carboxylic Acid and Citric acid, *Textile Res. J.*, **67**, 334-342(1997).

K C I