

Succinic Acid 처리면포의 역학 특성 - 인열강도 -

강인숙[†] · 배현숙

창원대학교 자연과학대학 의류학과

Mechanical Properties of Cotton Fabric Treated with Succinic Acid - Tear Strength -

In-sook Kang[†] and Hyun-sook Bae

Dept. of Clothing & Textiles, Changwon National University

(Received: February 14, 2009/Revised: April 9, 2009/Accepted: April 15, 2009)

Abstract— Polycarboxylic acids are used as crosslinking agents for cotton cellulose to produce durable finished press cotton fabric. It has been observed that the strength of the cotton fabric treated with polycarboxylic acids showed significant reduction as a result of the crosslinking process. The effect of acid-catalyzed depolymerization on the tear strength of cotton fabric is investigated by evaluating the cotton fabric treated by succinic acid, which does not crosslink cotton cellulose and form little ester on the cotton fabric. We find that the tear strength of cotton fabric treated with succinic acid decreases at elevated temperature due to acid-catalyzed depolymerization of cellulose. The magnitude of fabric strength reduction increases as the acid concentration increases. At a constant acid concentration, it increases as the curing temperature and time increases. It decreases as the pH of the acid solution increases. We also find that the dissociation constant of an acid also has a significant effect on the fabric strength reduction. The magnitude of fabric tear strength reduction increases as the acid dissociation constant decreases.

Keywords: succinic acid, cotton cellulose, tear strength of fabric, ester-crosslink, acid-catalyzed depolymerization

1. 서 론

DP가공은 가공제를 섬유직물에 적용하여 섬유 내부에 분자간 가교를 형성하여 분자간의 미끄러짐을 방지하므로 방추성을 부여하여 제품의 품질 향상에 크게 기여를 했지만 유리 포름알데히드 발생, 강도저하와 같은 문제점을 가지고 있다.

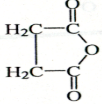
1980년 중반 이후, 포름알데히드를 함유하지 않는 가공제의 개발로 관심을 모았던 가공제가 polycarboxylic acid¹⁻³⁾로 maleic acid(MA), citric acid(CA), butanetetracarboxylic acid(BTCA), tartaric acid(TA), succinic acid(SUA)등인데 이들도 강도저하의 문제점을 안고 있다. Durable press가공포의 강도저하는 인장, 인열, 마모강도로 이들 강도저하의 원인은 크게 2가지로 생각해 볼 수 있는데^{4,6)} 가공 공정상의 일어나는 셀룰로오스 분해

와 가교결합의 결합에너지의 불균형을 들 수 있다⁶⁾. 셀룰로오스의 분해는 수지 가공시 촉매로 첨가되는 산과 섬유내부로 수용되지 못한 수지의 표면화, 열처리에 의한 가수분해 등이 원인이다.

전보⁴⁾에서 본 연구자는 polycarboxylic acid가공포의 인장강도 저하문제를 산에 의한 분해와 분자간 가교에 의한 원인으로 파악한 바 있다. DP가공포에서 강도저하의 원인을 독립적으로 파악하기가 용이하지 않는 데, 본 연구에서 polycarboxylic acid로서 선택된 succinic acid(SUA)는 2개의 COOH기를 가진 가공제로 촉매의 유·무와 열처리 온도에 따라 ester가교 결합의 생성이 크게 달라진다⁷⁾. 따라서 SUA처리 조건을 달리하여 ester가교 결합의 정도를 조절함으로써 polycarboxylic acid가공포의 강도저하 원인을 산에 의한 분해와 ester가교 결합의 원인으로 독립적 규명이 가능할

[†]Corresponding author. Tel.: +82-55-213-3491; Fax.: +82-55-213-3490; e-mail: kangis@changwon.ac.kr

Table 1. The structure, anhydride intermediate and molecular weight of the succinic acid, and ester carbonyl band intensity finished cotton fabrics with succinic acid

Structure	Anhydride intermediate	Molecular weight	Ester carbonyl band (cm^{-1})
$\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$		118	1728

것으로 생각된다. 그리고 polycarboxylic acid가공포의 강도저하에 관한 연구는 주로 인장 및 마모강도^{4-6, 8)}에 집중되어 있고, 인열강도에 관련된 연구는 거의 없다. 인열강도는 인장강도와 달라서 힘이 어느 한 점에 집중되어 실의 자유도에 따라 달라지기 때문에 표면수지가 존재하는 가공포의 강도로 중요성이 있다고 생각된다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

면직물은 발호와 표백이 끝난 미국 시험용 표준 백포(Style 400)로 무게 $3.20/\text{yd}^2$ 인 직물을 그대로 사용하였고, BTCA, SUA, sodium hypophosphite, sodium hydroxide는 Aldrich사에서 제공받았다.

2.2 직물의 가공처리

succinic acid와 촉매 NaH_2PO_2 를 넣은 용액에 시료를 침지하여 wet pick up 100~110% (Cromtax 3-Roll Laboratory Padder)로 패딩하였다. 패딩 처리한 면직물은 핀텐더(Mathis, curing oven)에서 80°C 로 10분간 건조하고, 온도 및 시간에 변화를 주어 열처리하였다. 그리고 처리포는 증류수로 헹구어 미 반응된 산과 촉매를 제거하여 85°C 에서 5분간 건조하여 사용하였다.

2.3 FT-IR 분석⁷⁾

가공된 처리포를 실온의 0.1M NaOH 용액에서 2분간 처리하여 무수물과 carboxyl을 carboxylate anions으로 변화시켜 ester carboxyl band를 carboxylate carbonyl band에서 분리시켰고^{7,9)}, 최종적으로 185°C 에서 5분간 건조하여 사용하였다.

IR-spectra는 적외선 분광기(Nicolet 510 FT-IR)를 이용하여 얻었는데 resolution은 4cm^{-1} , 100 scans, absorbance mode(-log R/R₀)로 하였고 KBr 분말이 background spectrum을 위해 사용되었다. $1710\sim 1730\text{cm}^{-1}$ 에 나타난 carbonyl band는 셀룰로오스의

C-H결합과 관련 있는 1318cm^{-1} 에 대해 표준화하였다. 시료는 Wiley mill에 의해 분말로 제조하여 측정하였다.

2.4 직물의 물성

인장강도는 ASTM D5035-95의 래블스트립법, 인열강도는 ASTM D1424-92의 엘멘도프 펜들럼법, 방추성은 경, 위사 양방향을 AATCC 66-1990의 개각도법으로 측정하여 경, 위사 합으로 표시하였다.

2.5 직물상의 잔류 카르복실기의 분석

가공 처리된 직물을 Wiley mill로 갈라서 분말을 만든 다음 농도를 알고 있는 과잉의 NaOH 용액을 직물의 분말에 첨가하고 직물의 카르복실기와 미반응한 NaOH를 표준 HCl용액으로 역으로 적정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 DP 가공제로서의 Succinic Acid

polycarboxylic acid로서 succinic acid(SUA)는 maleic acid, itaconic acid와 마찬가지로 분자내 두 개의 COOH를 가지고 있는 데, 두 인접한 COOH의 탈수 반응에 의해 5각형의 무수화합물이 만들어지고 다시 이 무수화합물이 면섬유의 셀룰로오스와 ester가교 결합을 생성하여 섬유에 방추성을 부여한다⁷⁾. 그러나 SUA는 촉매의 첨가여부에 따라 분자간 가교형성 정도에 많은 차이를 보이고 있는 산이다.

Fig. 1은 6% SUA와 BTCA, 촉매로 4% NaH_2PO_2 의 용액에 면직물을 침지하여 건조하고, 2분간 각 온도에서 열처리한 면직물의 방추성 및 ester carbonyl band 강도를 검토한 결과이다. SUA처리포에 비하여 BTCA처리포에 있어 방추성과 ester carbonyl band 강도가 크다. 원포의 개각도(경+위)는 205로 SUA를 처리하면 10-20%정도 방추성이

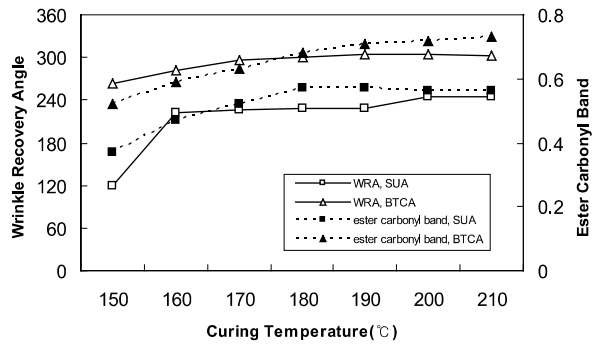


Fig. 1. Winkle recovery angle and ester carbonyl band intensity of cotton treated with SUA or BTCA and NaH_2PO_2 at different temperature for 2 min.

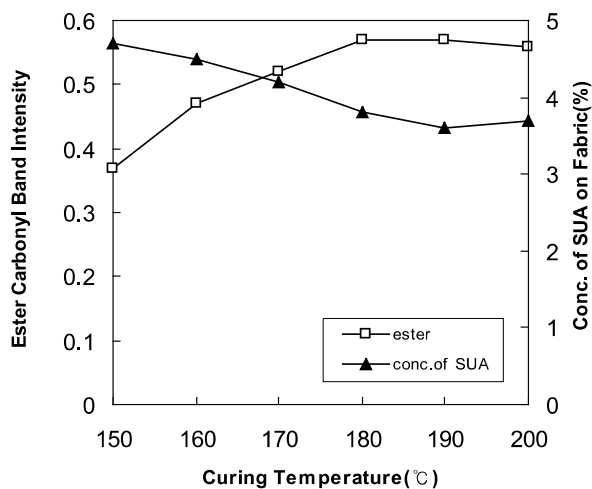


Fig. 2. Concentration of SUA on fabric and ester carbonyl band intensity of cotton treated with SUA and NaH_2PO_2 at different temperature for 2 min.

개선되지만, BTCA로 처리하면 20-50% 정도로 향상되어 방추성 측면에서 SUA처리 효과가 크진 않다. 두 가공제의 열처리온도에 따른 방추효과는 유사하여 열처리온도가 상승하면 방추효과도 점차 개선되는 것으로 나타났다. 그리고 방추성 및 ester carbonyl band 강도와와의 관련성은 가공제의 종류와 열처리온도에 따라 다소 차이는 있지만 열처리온도에 따른 경향은 매우 유사하였다.

Wei¹⁰⁾에 의하면 처리포의 ester carbonyl band와 방추성간에는 0.99 정도의 상관성이 있어 ester carbonyl band의 강도가 높을수록 방추성은 커진다고 하였는데, 상관정도는 이보다 낮지만 본 연구에서도 BTCA 및 SUA 처리포에서도 비슷한 결과를 보이고 있다.

polycarboxylic acid를 직물에 처리할 때, 직물에 존재하는 가공제의 양은 가공제의 농도, 촉매의 첨가 여부에 따라 차이가 있을 것이고 직물에 존재하는 가공제의 형태는 열처리시간 및 온도에 따

라 다를 것이다. 일단 직물에 부착된 가공제의 형태는 크게 2가지의 형태로 카르복실기와 셀룰로오스와의 ester결합 상태로 존재할 것으로 생각된다. 따라서 열처리 온도에 따른 가공제의 형태 변화를 검토하면 열처리 과정에서 일어나는 셀룰로오스와의 ester가교 결합에 대한 폭 넓은 이해를 할 수 있을 것으로 생각된다. Fig. 2는 6% SUA, 4% NaH_2PO_2 의 용액에서 온도에 변화를 주어 2분간 열처리한 포의 열처리 온도에 따른 carboxyl acid의 농도와 ester carbonyl band의 강도를 검토한 결과이다. ester carbonyl band 강도는 열처리온도가 높아지면 증가하고 직물에 존재하는 SUA량은 감소하는 데, 열처리온도에 따른 ester carbonyl band 강도의 증가폭과 직물에 존재하는 산의 감소폭이 아주 유사하다. 따라서 일단 섬유로 이동한 일정한 SUA는 열처리온도가 올라가면 셀룰로오스 직물과 에스테르화가 촉진되어 ester carbonyl은 증가되고 그에 따라 직물에 존재하는 산의 농도는 감소하는 것으로 보인다.

3.2 가공조건에 따른 인열강도

3.2.1 열처리 온도 및 처리 시간 효과

일반적으로 DP가공제로서의 polycarboxylic acid에 관련된 연구는 주로 BTCA의 방추효과를 향상시키는 가공조건과 DP가공에 있어 인장 및 마모강도 강도저하에 관련된 내용이 주류를 이루고 있다.

전보⁴⁾에서 SUA 및 BTCA처리포의 인장강도 저하, 그리고 저하의 원인, 가수분해 등에 대한 고찰을 한 바 있다. SUA는 분자 내에 2개의 COOH기를 가지고 있어 환상의 산무수물의 중간체를 형성하고 이 중간체와 셀룰로오스 사이에 ester화 반응이 일어나 분자 간 가교를 형성할 수 있다. SUA는 BTCA와는 다르게 열처리온도 및 촉매의 존재여부에 따라 환상의 무수물 중간체형성 및 셀룰로오스와의 ester가교반응의 정도에 많은 차이를 보이고 있다. 열처리온도가 210°C 이하인 경우 환상의 무수물 중간체 형성이 미약하지만 촉매로서 NaH_2PO_2 를 첨가하면 환상의 무수물 중간체 형성이 가능할 뿐만 아니라 150°C 정도의 열처리 온도에서 셀룰로오스와 무수물 중간체간의 ester화 반응으로 분자간 가교를 형성한다. 따라서 polycarboxylic acid로 SUA를 선택하여 처리조건에 변화를 주어 분자간 가교정도를 조절하면 polycarboxylic acid처리포의 강도저하에 대한 구체적

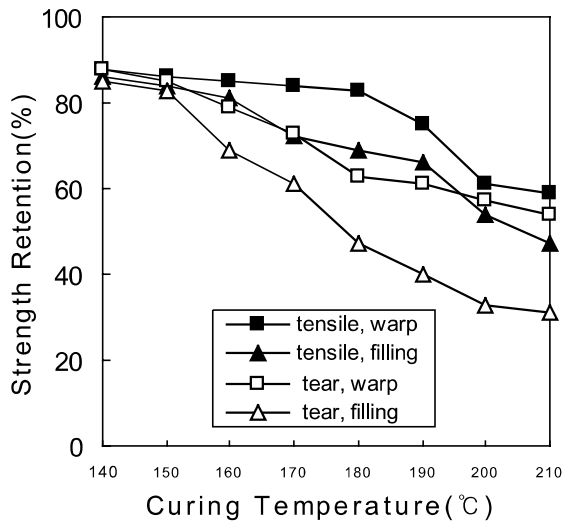


Fig. 3. Tear and tensile strength retention of cotton treated with SUA and NaH_2PO_2 at different temperature for 2 min.

원인 분석이 가능하리라 생각된다. 촉매로 사용된 NaH_2PO_2 는 polycarboxylic acid 처리에 있어 분자간 가교형성에 탁월한 것으로 알려져 있다¹¹⁾.

면직물에 6% SUA와 촉매로 4% NaH_2PO_2 를 첨가하여 각 열처리 온도에서 2분간 처리한 직물의 인장 및 인열강도에 대한 결과는 Fig. 3이고, 열처리 온도를 180°C로 고정하고 열처리 시간에 변화를 주어 SUA 처리포의 인장 및 인열강도를 검토한 결과는 Fig. 4와 같다.

인장강도가 인열강도와 같이 검토된 것은 직물의 강도로 인장강도가 대표성이 있어 우선적으로 SUA 처리포의 인장강도와 인열강도의 차이점을 알아 보는 것이 강도저하에 관한 기초적인 이해가 가능하리라 생각되었기 때문이다. Fig. 3과 4을 비교하면 SUA 처리포의 열처리 온도 및 시간에 따른 인장 및 인열강도의 경향은 매우 유사하였다. 인장 및 인열강도는 열처리 온도가 높고, 처리시간이 길어지면 강도 손실분은 증가하였다. 인장강도에 비하여 인열강도의 손실이 대체적으로 많은데, 이러한 경향은 열처리 온도가 높고 위사방향에서 두드러지게 나타났다.

이러한 결과는 SUA 처리포에도 열처리에 의한 손실분이 하나의 요인으로 작용했기 때문으로 생각된다. 인열강도에 있어 열처리 온도가 높아질수록 위사 방향의 손실분의 차이가 많은 것은 SUA 처리포의 마모강도가 열처리 온도가 상승하면 직물의 방향성에 따른 강도차이가 없어진다는 기존 연구⁶⁾ 보고와 차이가 있었다.

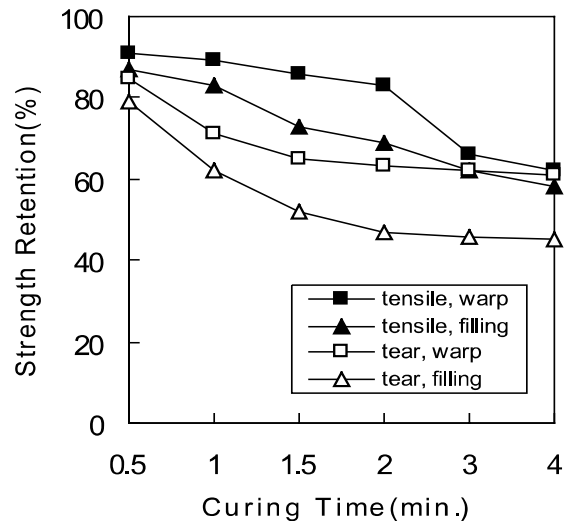


Fig. 4. Tear and tensile strength retention of cotton treated with SUA and NaH_2PO_2 at 180°C for different time periods.

3.2.2 촉매의 첨가 여부

Fig. 5는 SUA 처리시 촉매 NaH_2PO_2 의 첨가여부에 따른 효과를 열처리 온도에 따라 검토한 결과로 처리조건은 SUA의 농도 6%, 촉매의 농도 4%이고 열처리 시간은 2분이었다. 촉매첨가 여부에 관계없이 열처리 온도에 따른 인열강도의 추이는 매우 유사하여 열처리 온도가 올라가면 인열강도는 직물의 방향에 관계없이 감소한다. 그러나 촉매가 첨가된 경우 열처리 온도가 높아지면 인열강도의 손실되는 폭도 증가하고 직물의 방향에 따른 인열강도의 차이도 많았다. 촉매의 첨가 여부에 따른 인열강도의 변화폭은 열처리 온도가 증가하면 촉매가 존재하는 경우 무촉매로 처리한 SUA 포에 비하여 인열강도가 낮았는데, 이는 SUA 처리에 있어 촉매가 존재하면 ester 가교반응이 형성되는 결과와 관련이 있을 것으로 생각된다.

3.2.3 Succinic acid의 농도 효과

일반적으로 polycarboxylic acid 처리에 있어 산의 종류에 따라 최적의 가공효과를 주는 처리농도에 차이가 있지만 통상 5-8% 정도가 최적의 방추효과를 가지는 것으로 보고되고 있다^{1-3, 6)}. 촉매를 첨가하지 않고 SUA의 농도를 1%에서 8%로 달리 하면 pH의 변동폭은 2.7에서 2.1 정도로 큰 차이는 없다. Fig. 6는 SUA의 처리농도를 달리하여 180°C에서 2분간 열처리하여 인열강도를 검토한 결과이다. SUA의 처리농도에 관계없이 경사 방향에 비하여 위사방향의 인열강도가 낮다. 그러나 직물 양 방향의 인열강도는 산의 농도에 관계없이

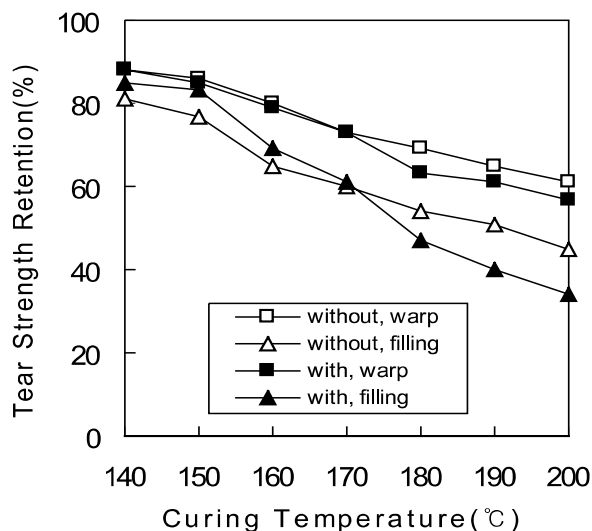


Fig. 5. Tear and tensile strength retention of cotton treated with SUA in the absence or presence of NaH₂PO₂ at different temperature for 2 min.

비교적 일정한 차이로 위사에 비하여 경사방향에서 높았다. SUA의 처리농도가 증가하면 인열강도는 감소하는 데 처리농도 6%이상이면 인열강도의 감소폭도 증가하였다. 이 경우 무촉매로 처리하고 열처리 온도도 180°C로 가교결합이 가능한 열처리 온도 210°C 보다 낮기 때문에 SUA가 셀룰로오스와 ester가교 형성이 거의 되지 않은 상태이다. 따라서 pH의 차이도 크지 않은 상황에서 SUA의 농도 변화에 따른 인열강도의 차이는 직물에 부착된 가공제의 양의 변화에 따른 결과로 생각된다. polycarboxylic acid 처리 농도가 증가하면 일반적으로 직물에 부착되는 가공제의 농도도 증가한다. 따라서 분자간 가교와 pH에 따른 산에 의한 분해요인이 배제된 상태에서 산의 처리 농도에 따른 인열강도의 변화폭은 상당히 많은 편인데, 이는 처리농도가 증가하면 직물에 부가된 수지의 양은 많아지지만 분자간 가교 형성이 안되면서 상대적으로 수지자체의 표면화에 따른 내부와의 농도의 불균형이 상대적으로 커지기 때문이라 생각된다.

3.2.4 pH 효과

polycarboxylic acid처리포의 강도저하의 큰 원인 중의 하나로 산에 의한 직물의 분해가 거론이 된다. 따라서 SUA처리에 촉매를 사용하지 않고 pH를 달리한 조건에서 인열강도를 검토하면 강도저하의 또 다른 원인의 하나인 분자간 가교요인이 거의 배제된 상태에서 강도저하의 원인을 분석할 수 있을 것으로 생각된다. 6% SUA용액에 5M NaOH로 pH를 조절하여 방추효과의 측면에서

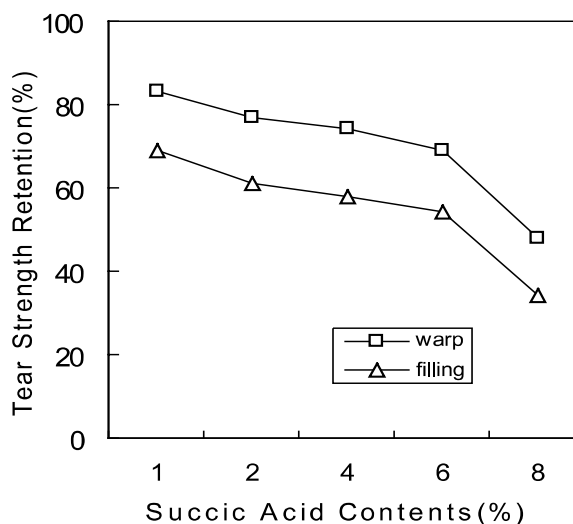


Fig. 6. Tear strength retention of cotton treated with different SUA contents at 180°C for 2 min.

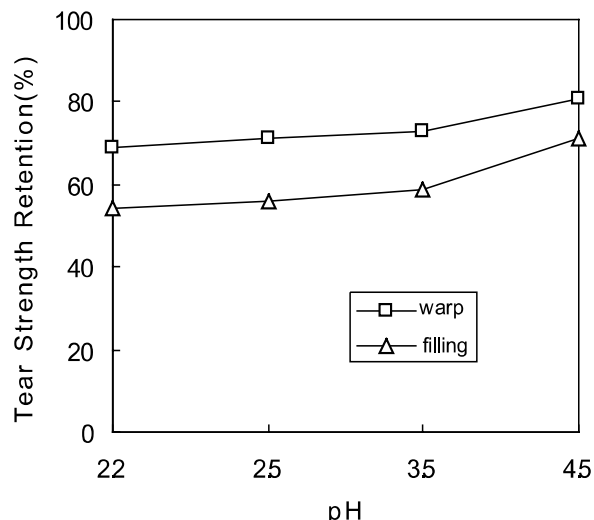


Fig. 7. Tear strength retention of cotton treated with SUA with different pH at 180°C for 2 min.

polycarboxylic acid처리 시 선택할 수 있는 pH 범위인 2.2-4.5로 pH를 변화시키고 180°C에서 2분간 열처리하여 인열강도를 검토한 결과는 Fig. 7과 같다. pH가 증가하면 인열강도 보존률이 증가하는데, pH 변화에 따른 인열강도의 변화폭은 다른 처리조건에 비하여 낮았다. 그리고 다른 처리조건과 마찬가지로 경사방향의 인열강도가 위사방향에 비하여 pH에 관계없이 낮았다.

3.3 SUA처리포의 인열강도 저하 요인

3.3.1 열분해 효과

DP가공에 있어 열처리는 가공제와 셀룰로오스 간의 분자간 가교를 형성하게 하는 중요한 공정 중의 하나이기 때문에 고열에 직물이 노출되는 것

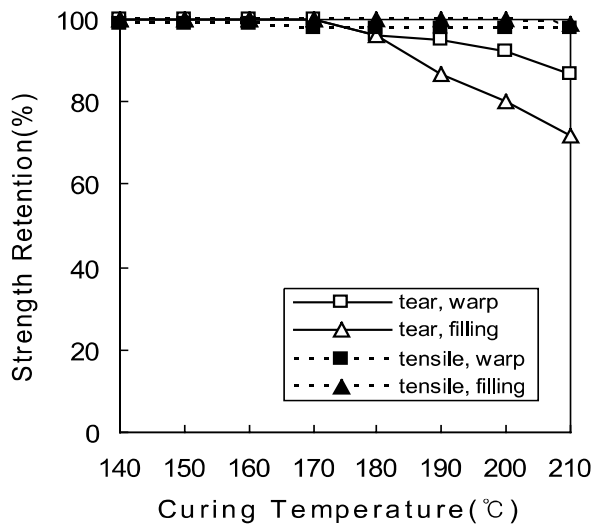


Fig. 8. Tear and tensile strength retention of cotton fabric cured at different temperature for 2 min.

은 피할 수 없는 과정이다. 이 열처리 과정에서 강도의 종류에 따라 차이가 있겠지만 강도저하 현상은 수반된다.

따라서 DP가공포의 강도저하의 요인으로 가장 먼저 직물의 고온에 대한 열분해현상이 기초적으로 다루어져야 한다. Fig. 8과 9는 succinic acid처리포의 열처리 온도 및 열처리 시간에 따른 인열강도 및 인장강도를 검토한 결과이다. 열처리온도 및 시간에 따른 인장 및 인열강도의 경향은 매우 유사하지만 인장강도와 인열강도의 열 노출에 따른 결과는 차이가 있었다. 인장강도의 경우 열처리온도가 높고, 처리시간이 길어지더라도 경위사방향의 강도 손실은 거의 없었지만 인열강도의 경우 처리온도가 170°C 이상이고 처리시간이 2분을 초과하면 강도손실이 있었다. 손실정도는 방향에 따라 차이가 있어 경사방향에 비하여 위사방향의 손실이 많았다.

3.3.2 직물내에 형성된 분자간 가교효과

일반적으로 DP가공포의 강도저하는 가공제와 셀룰로오스 간에 형성되어 방추성의 향상을 가져오는 분자간 가교와 가공 공정상 가해지는 산에 의한 분해가 주원인으로 생각되고 있지만 이들 원인을 독립적으로 파악하기가 쉽지 않다. succinic acid는 2개의 카르복실기를 가지고 있고, 촉매를 첨가하면 140°C 정도의 온도에서도 셀룰로오스와 ester 가교결합을 하지만 촉매를 첨가하지 않은 경우, 열처리온도 200°C에서도 셀룰로오스와 ester 가교결합을 거의 하지 않는다. 따라서 SUA 처리시 촉매첨가 여부를 달리하여 인열강도를 검토하

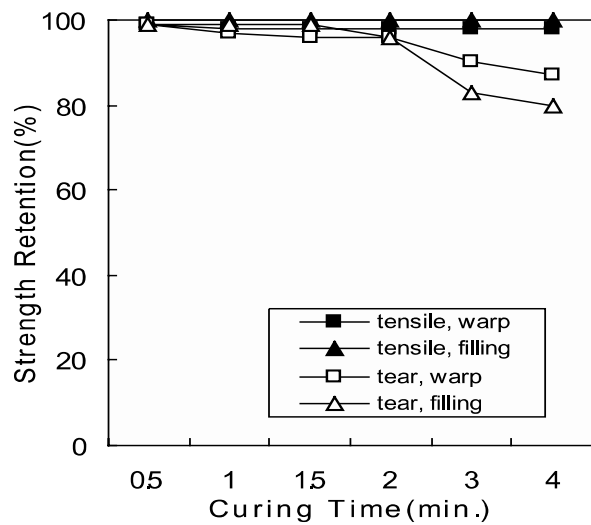


Fig. 9. Tear and tensile strength retention of cotton fabric cured at 180°C for different time periods.

면 succinic acid처리포의 강도저하의 원인에서 셀룰로오스와 가공제간 형성된 분자간 가교 요인이 배제된 상태에서 강도저하 원인이 분석될 수 있기 때문에 강도저하의 요인 분석이 보다 단순화 될 수 있을 것으로 생각된다.

polycarboxylic acid로 면직물을 ester화 시켰을 때 면직물에 존재하는 carbonyl의 형태는 $-COO-$, $-COOH$, 그리고 $-COO^{\ominus}$ 의 3가지이다⁹⁾. 따라서 polycarboxylic acid가공포를 산과 알칼리로 처리하면 IR분석에 의해 가공포에 존재하는 carbonyl의 종류를 알아볼 수 있기 때문에 SUA처리포를 0.1M NaOH 용액으로 처리하여 무수물과 carboxyl기를 carboxylate anions으로 변화시켜 carboxyl carbonyl band를 ester carboxyl band에서 분리시켜⁹⁻¹¹⁾ 섬유상의 ester분자간 가교 정도를 파악하였다.

Fig. 10은 6% SUA용액에 4% NaH_2PO_2 첨가여부를 달리하여 180°C에서 2분간 열처리한 포의 ester carboxyl band의 강도를 알아본 결과이다.

이에 의하면 촉매로서 NaH_2PO_2 의 첨가 여부에 따른 ester carbonyl band의 강도 차이는 많았다. succinic acid처리에 있어 촉매를 첨가하지 않은 경우 열처리온도에 따른 ester carbonyl band 강도의 변화폭은 거의 없다. 그러나 촉매를 첨가하면 열처리 온도 150°C 이상에서 열처리온도가 증가하면 가공제와 셀룰로오스간에 형성되는 ester에 의한 분자간 가교 결합이 증가하여 열처리온도 180°C에서 분자간 가교가 최대로 형성되었다. 앞서 검토된 Fig. 5는 Fig. 10의 조건에서 SUA처리포의

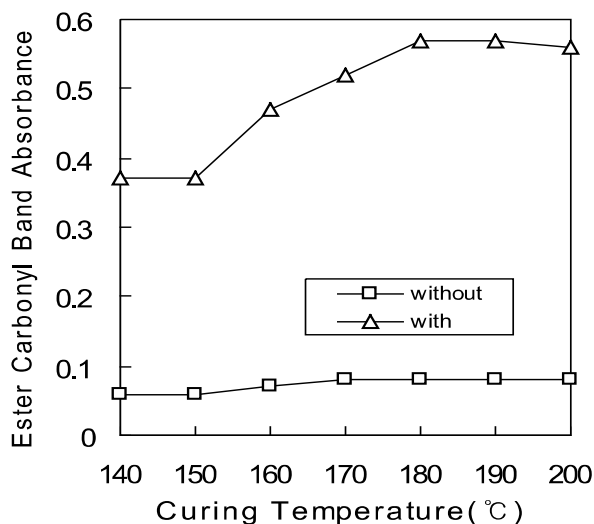


Fig. 10. Ester carbonyl band absorbance of cotton treated with SUA in the absence and presence of NaH_2PO_2 at different curing temperature.

인열강도를 검토한 내용으로 가공제 처리시 촉매의 유무에 따른 인열강도의 변화폭은 크지 않았고 단지 열처리 온도 170°C 이상에서 촉매가 첨가된 경우 무촉매의 조건에 비하여 인열강도가 낮는데, 이것의 차이도 크지 않아 촉매가 첨가됨으로 형성된 분자간 가교가 인열강도의 저하원인으로 판단하기에 제한점이 있다.

따라서 분자간 가교에 따른 강도저하 현상을 다른 측면에서 검토하기 위하여 동일한 pH로 조절하여 DP가공에 있어 polycarboxylic acid로서 대표적인 BTCA가공효과와 비교하기 위하여 6% SUA와 BTCA, 4% NaH_2PO_2 , pH 2.2로 동일하게 조절하여 각 온도에서 2분간 열처리하여 SUA와 BTCA처리포의 인열강도를 알아본 결과는 Fig. 11과 같다.

BTCA처리포의 열처리온도에 따른 인열강도의 경향은 직물의 방향에 따라 차이가 있지만 열처리 온도가 증가하면 강도의 보존율도 감소하여 SUA처리포의 열처리 온도에 따른 경향과 비슷하다. 대체적으로 BTCA처리포의 인열강도가 SUA처리포에 비하여 20%정도 낮지만 열처리온도에 따른 경, 위사 방향의 강도차이는 SUA처리포에 비하면 낮았다. SUA처리포에 비하여 BTCA처리포의 인열강도가 낮은 것은, 앞서 가공포의 방추성과 ester carbonyl band를 검토한 Fig. 3의 결과에서 SUA처리포에 비하여 BTCA처리포의 분자간 가교결합이 많은 것과 관련성이 있어 보인다.

그러나 Fig. 3의 SUA처리포의 열처리온도에 따른 ester carbonyl band는 열처리온도 180°C 이상

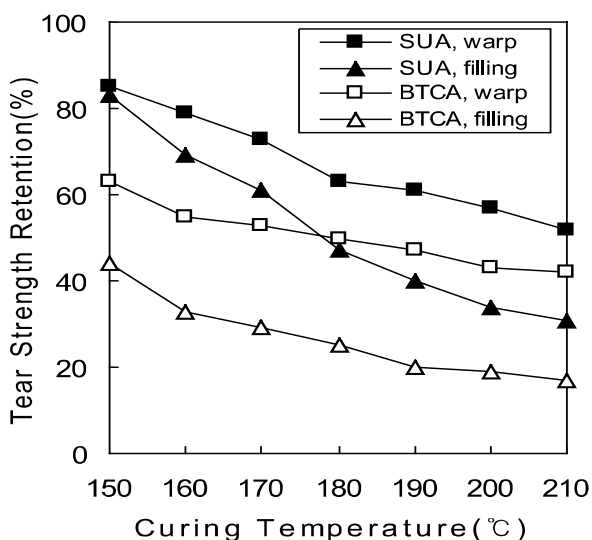


Fig. 11. Tear strength retention of cotton treated with SUA or BTCA and NaH_2PO_2 at different temperature for 2 min.

에서 오히려 감소하고 있는 데 SUA처리포의 인열강도 보존율은 급속히 떨어지고 있다. 이러한 현상은 열처리온도가 상승하면 점차적으로 ester carbonyl band 강도가 증가하면서 인열강도 보존율의 감소분이 일정하게 유지되는 BTCA처리포와 비교하면 차이가 있었다.

Yang⁷⁾은 BTCA처리포에서 ester carbonyl band의 강도와 인장강도 간에 0.9정도의 상관성을 가진다고 보고하였다. 따라서 Fig. 11에 나타난 BTCA처리포의 열처리에 따른 인열강도의 저하원인을 분자간 가교가 큰 요인으로 작용을 한 것에 비하면 SUA처리포에 있어선 분자간 가교가 인열강도의 저하의 유력한 요인으로 생각되지 않기 때문에 DP가공에 있어 강도저하의 원인은 가공제의 종류에 따라 많은 차이가 있는 것으로 생각된다.

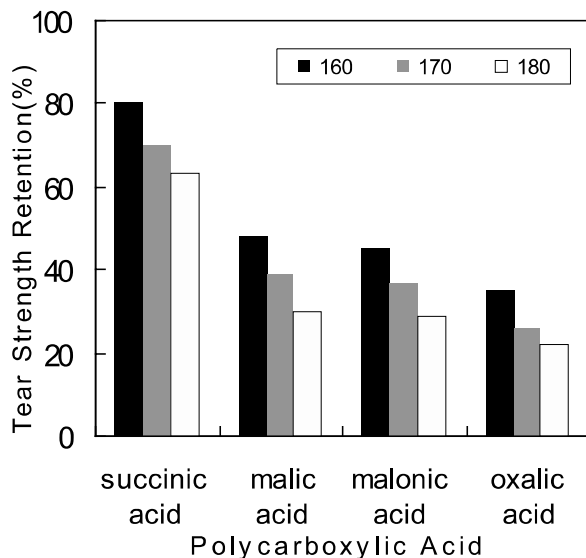
3.3.3 산에 의한 분해효과

DP가공에 있어 또 다른 강도저하의 원인은 가공 공정상에서 주어지는 산에 의한 분해를 들고 있다. 동일한 조건하에서 pH에 변화를 주어 인열강도를 검토한 Fig. 7에 의하면 pH가 2정도 증가하면 인열강도는 대략 10% 정도로 회복되는 것으로 나타나 산에 의한 셀룰로오스의 분해가 직접적인 인열강도의 저하의 원인으로 생각된다.

이를 보다 구체적으로 파악하기 위하여 succinic acid와 같이 분자 내에 COOH를 2개 가지고 있으면서 산의 이온화 상수가 다른 polycarboxylic acid를 택하여 같은 몰 농도에서 촉매로 4% NaH_2PO_2 를 첨가하여 각 온도에서 2분간 열처리하여 인열

Table 2. The name, molecular formula, molecular weight, concentration and ionization constants¹²⁾ of polycarboxylic acid

Name of polycarboxylic Acid	Molecular formula	Molecular weight	Concentration (w/w)	Ionization constants
succinic acid	C ₄ H ₆ O ₄	118	6%	6.21×10 ⁻⁵
malic acid	C ₄ H ₆ O ₅	134	6.9%	3.48×10 ⁻⁴
malonic acid	C ₃ H ₄ O ₄	104	5.4%	1.92×10 ⁻³
oxalic acid	C ₂ H ₂ O ₄	90	4.6%	5.60×10 ⁻²

**Fig. 12.** Tear strength retention of cotton treated with polycarboxylic acid at different curing temperature.

강도를 검토한 결과는 Fig. 12와 같다. 4가지 polycarboxylic acid의 열처리에 온도에 관한 인열강도의 경향은 비슷하여 succinic acid와 같이 열처리 온도가 상승하면 인열강도의 보존성은 저하한다.

polycarboxylic acid처리포의 인열강도는 succinic acid, malic acid, malonic acid, oxalic acid 순으로 강도가 낮아져, succinic acid에 비하여 oxalic acid의 인열강도는 열처리 온도에 따라 차이는 있지만 인열강도의 보존율이 50% 이하로 아주 낮았다. 인열강도의 결과를 Table 2의 산의 이온화상수와 관련시키면 각 polycarboxylic acid처리포의 인열강도의 손실폭은 산의 이온화상수가 클수록 증가한다. 이는 산의 이온화상수가 클수록 산에 의한 분해가 용이하고 그에 따라 가공제가 산에 노출될 수 있는 가능성이 커지기 때문이다. 따라서 succinic acid와 같이 COOH를 2개 가진 polycarboxylic acid 처리포의 강도저하의 직접적인 원인은 분자간 가교에 의한 원인보다는 산에 의한 셀룰로오스의 가수분해가 주된 원인으로 작용하는 것으로 생각된다.

4. 결 론

succinic acid 처리면포의 DP가공제로서의 효과, 처리조건에 따른 인열강도, 그리고 인열강도의 저하 원인을 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. SUA는 촉매가 첨가되어야 셀룰로오스와 ester 화에 의한 분자간 가교를 형성한다. SUA처리 면직물의 방추성은 분자간 ester결합이 증가할수록 향상되지만 SUA처리가 방추성에 미치는 효과는 10-20%정도로 BTCA처리포의 20-50% 정도의 방추효과에 비하면 많이 낮았다.
2. 열처리온도, 열처리시간, 처리농도가 증가하면 SUA처리포의 인열강도는 감소하고, pH가 증가하면 SUA 처리 면직물의 인열강도도 증가하지만 촉매의 첨가 여부가 처리포의 인열강도에 미치는 영향은 낮았고, 경사방향에 비하여 위사방향의 인열강도가 낮았다. 처리조건에 따라 다소 차이는 있지만 SUA 처리포의 인열강도는 인장강도에 비하여 낮았다.
3. SUA 처리 면직물의 인열강도의 주된 저하원인은 산에 의한 가수분해가 직접적인 요인이고, 분자간 가교에 따른 강도저하 현상은 뚜렷하지 않았고 열처리과정에서 다소 강도저하가 발생하였다. 산에 의한 가수분해는 사용된 polycarboxylic acid의 이온화 상수가 클수록 촉진되었다.

감사의 글

이 논문은 2007년도 창원대학교 연구비에 의하여 연구되었음.

참고문헌

1. D. Laemmermann, New Possibilities for Non-Formaldehyde Finishing of Cellulosic Fibers, *Melliand Textilber*, 3, 274-279(1992).

2. C. M. Welch, Formaldehyde-Free durable Press Finishes, *Rev. Prog. Color*, **22**, 32-41 (1992).
3. C. M. Welch, Formaldehyde-Free DP Finishing with Polycarboxylic Acids, *Am. Dyest. Rep.*, **84** (2), 19-26, 132(1994).
4. I. S. Kang and C. Q. Yang, Mechanical Strength of Durable Press Finished Cotton Fabric. Par 1: Effects of Acid Degradation and Crosslinking of Cellulose by Polycarboxylic Acids, *Textile Res. J.*, **68**, 865-870(1998).
5. C. Q. Yang, W. Wei, and G. C. Lickfield, Mechanical Strength of Durable Press Finished Cotton Fabric, *Textile Res. J.*, **709**(2), 148-155 (2000).
6. C. Q. Yang, L. Qian, and G. C. Lickfield, Mechanical Strength of Durable Press Finished Cotton Fabric. Part IV: Abrasion Resistance, *Textile Res. J.*, **71**(6), 543-548(2001).
7. C. Q. Yang and W. Xilie, Formation of Cyclic Anhydride Intermediate and Esterification of Cotton Cellulose by Multifunctional Carboxylic Acids: An Infrared Spectroscopy Study, *Textile Res. J.*, **66**, 595-603(1996).
8. J. N. Grant, F. R. Andrew, and C. L. Weiss, Abrasion and Tensile Properties of Cross-Linked Cotton Fabric, *Textile Res. J.*, **38**, 217-225(1968).
9. C. Q. Yang, Characterizing the Ester Cross-linkages of Cotton Cellulose with FT-IR Photoacoustic Spectroscopy, *Textile Res. J.*, **61**, 377-384(1996).
10. W. Wei and C. Q. yang, Predicting the Performance of Durable Press Finished Cotton Fabric with Infrared Spectroscopy, *Textile Res. J.*, **69**, 145-161(1999).
11. C. Q. Yang, Infrared Spectroscopy Studies of the Effects of Catalyst on the Ester Cross-linking of Cotton Cellulose by polycarboxylic acids, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 2047-2053(1993).
12. J. A. Dean, "Lang's Handbook of Chemistry", McGraw-Hill, NY, pp.5-18, 5-40, 1985.