

BTCA에 의한 실크/라미 교직물의 DP 가공 -FT-IR 및 HPLC에 의한 물리적 특성 평가-

¹정문화 · 조석현 · 김용* · 박종준 · 이문철**

한국견직연구원, *한국섬유개발연구원, **부산대학교 섬유공학과

1. 서 론

라미는 한산모시로 잘 알려져 있는 인피섬유이므로 펙틴물질이 섬유간을 교차시키고 표피와 목질부의 형성층까지 공고하게 결합시키고 있다. 라미를 섬유로 사용하기 위해서는 외피를 제거한 라미는 약 2%의 검(gum)함량을 제거해야만 섬유의 분리가 잘되고, 강력과 섬세함과 항균성이 완전히 발현된다고 보고하고 있다^{1,2)}.

Batra³⁾등은 이를 개선하기 위한 가공 중 머서화는 광범위하게 연구되어져 왔고, 특히, X-ray 연구에서 결정성이 50%로 감소와 함께 셀룰로오스 I 구조에서 셀룰로오스 II구조로 완전히 전환이 되었다고 보고하고 있다.

Zhou⁴⁾등은 BTCA를 이용한 라미 방축가공을 실시하여 가격이 비싼 단점만 제외 하면 매우 만족스럽다고 보고하고 있다. 코튼, 라미, 린넨과 같은 천연섬유에서 절단 메커니즘은 셀룰로오스 분자쇄의 가장 약한 위치에 기인하며⁵⁾, 생성된 가교는 이웃 분자쇄간의 상호간 움직임을 억제하고, 섬유내 응력의 증가시켜 높은 배향을 가진 섬유보다 낮은 배향을 가진 섬유내에서 더욱 효과적으로 응력을 발생시킨다.

Christiane^{6,7)}등은 코튼과 반응한 BTCA를 HPLC로 정량화하였다. HPLC는 분리시스템으로 UV 검출기와 양이온 교환 칼럼인 Aminex HPX-87-H를 사용하여 비누화 용액 내 BTCA 농도를 정량할 수 있다고 하였다.

본 연구에서는 실크/라미 교직물을 BTCA로 가공하고 실크 및 라미와 결합된 BTCA의 양을 정량화함으로써 각각의 섬유와 결합된 BTCA의 양과 물성 변화와의 연관성을 검토하였다. 이를 위해 BTCA로 가공한 실크/라미 교직물을 FT-IR을 이용하여 에스테르 가교결합을 확인하고, HPLC에 의해 두 섬유에 결합된 BTCA의 양을 정량화하여 물리적인 특성인 방추도, 수축률, 전 및 인장특성을 측정하였으며 가공 농도, 온도 및 큐어링시간의 영향을 조사하였다.

2 실 험

2.1 시료

경사에 실크 정련사(21D/4합, 96올/2.54cm)를 사용하고 위사 방향에 라미사(60 lea, 84올/2.54cm)를 사용하여 제작한 실크/라미 교직물(평직, 혼용률 실크 27.6%/라미 72.4%, 중량 129.7g/m²)을 시료로 사용하였다.

2.2 시약

BTCA(C₈H₁₀O₈, butanetetracarboxylic acid, 다이셀化工, Japan), 반응촉매 NaH₂PO₂ · H₂O(sodium

hypophosphite), NaOH는 모두 특급시약을 사용하였다.

2.3 BTCA 가공

BTCA 농도 1, 3, 5 및 7%(o.w.f.), 촉매 농도 1.0mol(vs BTCA 1mol), 즉, 물비 1.0의 가공욕에서 패딩 하여 약 100% wet pick up으로 150°C~180°C에서 1, 3, 5 및 7분간 큐어링(Tenter, Matis, Switzerland) 하고, 50°C의 온수와 상온의 물로 충분히 수세하여 미반응 물질을 제거한 후 100°C, 3분간 건조하였다.

2.4 FT-IR분석

BTCA 가공된 시료의 경·위사를 각각 분리하여 실상태에서 Diamond ATR이 부착 FT-IR(FTS-45, BIO-RAD Digilab Division, USA)을 이용하여 분해능 8cm^{-1} , 스캔횟수 16의 조건으로 측정하였다.

2.5 비누화반응

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 비누화 반응하여 반응이 종료된 후 추출액을 100ml 메스플라스크에 붓는다. 잔여 직물은 1M NaOH 8ml로 2회 세정하고, 그 씻은 액은 위의 100ml 메스플라스크에 부어 식힌 후 1M NaOH로 추출액이 100ml가 되도록 조정하였다.

2.6 HPLC 정량분석

시료를 1M NaOH로 비누화한 다음 그 용액은 PTFE 필터($0.45\mu\text{m}$)를 통해 걸러 전처리한 후 고성능 액체크로마토그래피(Waters, LC Spectrophotometer Lambda-max Model 481, USA)로 칼럼(Bio-rad, Aminex HPX-87-H, $300\times 7.8\text{ mm I.D.}$)을 사용하여 조건은 이동상($0.005\text{M H}_2\text{SO}_4$) 0.01mol/l , 유속 0.6ml/min , 컬럼 오븐 온도 50°C , 검출기 파장 210nm , 주입 부피 $10\mu\text{l}$ 로 피크 면적을 측정하였다.

2.7 방추도

방추도는 KS K 0550 개각도법에 의해 각각 경·위사 방향에 측정하여 구김회복각(WRA)으로 나타내었다.

2.8 수축율

수축률은 KS K 0603 비누액법으로 측정하였다.

2.9 전단 및 인장특성 측정

전단 및 인장특성은 KES-FBI System(Kato Tech., Japan)을 사용하여 경·위사 방향으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 FT-IR 피크에 미치는 가공조건의 영향

3.1.1 가공농도의 영향

실크/라미 교직물에 BTCA 농도를 1, 3, 5, 7%로 가공하고 180°C , 3분간 큐어링하여, 가공된 직물을 경·위사로 분리하고 적외선 분광 분석한 해본 결과, 미가공 시료에서는 나타나지 않던 카르보닐 피크가

농도증가에 따라 라미와 실크에서 1725cm^{-1} 에서 피크강도가 증가하면서 나타나 가교결합이 생성되었음을 확인할 수 있었다.

3.1.2 가공 시간의 영향

실크/라미 교직물을 5%의 BTCA로 가공하고 180°C에서 1, 3, 5, 7분간 큐어링한 다음 가공된 직물을 경·위사로 분리하여 적외선 분광 분석한 해본 결과 미가공 시료의 경우 나타나지 않았던 카르보닐피크가 라미와 실크에서 1725cm^{-1} 에서 나타나 가교결합이 일어났지만, 큐어링시간이 증가에 따른 피크강도의 변화가 거의 없었다.

3.1.3 가공 온도의 영향

실크/라미 교직물에 5% BTCA로 가공하고, 150, 160, 170, 180°C로 3분간 큐어링한 다음 가공된 직물을 경·위사로 분리하여 적외선 분광분석을 해본 결과 미가공 시료에서는 나타나지 않던 카르보닐 피크가 라미와 실크에서 1725cm^{-1} 에서 나타나 가교 결합이 일어났음을 확인할 수 있었다. 실크의 경우 150°C로 가공하더라도 미가공에서 나타나지 않았던 1725cm^{-1} 에서 피크가 나타나고, 온도 증가에 따라 약간씩 증가하는 경향을 보였으나 170°C 이후에는 큰 변화가 보이지 않았고, 라미의 경우 온도 증가에 따라 피크강도가 점진적으로 증가하였다.

3.2 HPLC 분석에 의한 BTCA 검출량

Table 1.은 가공 조건에 따른 BTCA의 검출량 변화를 나타낸 것으로 큐어링 온도 및 시간을 180°C, 3분으로 고정하고 BTCA 농도(1, 3, 5 및 7%)를 변화시킨 경우, BTCA 및 큐어링 온도를 5%, 180°C로 고정하고 가공시간(1, 3, 5 및 7분)을 변화시킨 경우, 그리고 BTCA 농도 및 큐어링 시간을 5%, 3분으로 고정하고 큐어링 온도를 150°C~180°C로 변화시킨 경우의 각 가공 조건에 따른 BTCA의 검출량 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 검출량은 BTCA 농도 증가에 따라서 직선적으로 증가하였다. 큐어링 시간에 따른 검출량은 거의 변하지 않아 가공시간 1분 이상이면 효과적인 결과를 얻을 수 있는 것으로 생각된다.

Table 1. Peak area and detected BTCA by HPLC analysis for silk/ramie fabrics treated with BTCA

Treating condition		Retention time		Peak Area		Detected BTCA(mg/l)	
		Silk	Ramie	Silk	Ramie	Silk	Ramie
Blank		-	-				
BTCA conc. (%) ¹⁾	1	7.78	7.74	795480	379119	557.4	262.8
	3	7.80	7.81	1326555	567875	933.3	396.3
	5	7.80	7.81	2052315	939974	1446.9	659.7
	7	7.81	7.82	2291299	1124205	1616.0	790.1
Curing time (min) ²⁾	1	7.79	7.78	2095619	773905	1477.6	542.2
	3	7.80	7.81	2052315	939974	1446.9	659.7
	5	7.79	7.82	2112784	968152	1489.7	679.6
	7	7.78	7.82	2117021	953622	1492.7	669.3
Curing temp. (°C) ³⁾	150	7.74	7.74	1307260	424537	919.6	294.9
	160	7.77	7.77	1655525	677690	1166.1	474.1
	170	7.76	7.80	1825756	728038	1286.6	509.7
	180	7.80	7.81	2052315	939974	1446.9	659.7

¹⁾ Curing time/temp. : 3min/180°C. ²⁾ BTCA conc./curing temp. : 5%/180°C. ³⁾ BTCA conc./curing time : 5%/3min.

3.3 방추도

실크/라미 교직물의 주름회복각을 측정한 결과 실크와 라미의 모든 가공조건의 경우에서 미가공 시료의 주름회복각 보다 크게 나타났고, BTCA 가공농도와 가공 온도의 증가에 따라 직선적인 증가를 보였다. 특히 라미의 경우 미가공 시료의 주름회복각은 180℃, 3분, 1%나, 150℃, 3분, 5%의 낮은 농도와 온도의 가공조건에서 약 20도 정도의 주름회복각 향상을 보였다.

3.4 수축률

실크/라미 교직물의 수축률을 측정한 결과 실크와 라미의 모든 가공조건의 경우에서 미가공 시료의 수축률 보다 작게 나타났고, 180℃, 3분, 5%나, 170℃, 3분, 5%의 가공조건에서 효과적인 방축성을 나타내는 것을 알수 있었다. 특히, 라미의 경우 다소 조밀한 직물조직의 영향으로 미가공 시료의 수축률이 의류허용치 이내의 낮은 값을 보였으나, 모든 가공조건에서 완벽한 방축성을 보였다.

3.5 직물 역학특성

3.5.1 전단특성

전단특성은 직물의 구김 및 수축률 드레이프성 등에 영향을 주는 인자이며, Table 2.는 전단특성 값을 나타낸 것으로 실크와 라미 모두 BTCA 큐어링 온도 180℃, 3분에서 가공농도 1%의 낮은 농도에서는 전단강성 G 값은 비슷하다가 농도증가에 따라 직선적인 증가를 보였고, 전단이력 $2HG$ 및 $2HG_5$ 값은 1%농도에서는 미가공 시료보다 낮은 값을 나타내다가 3%이상의 농도에서 값이 미가공 시료보다 증가하였다.

Table 2. Shear characteristics of silk/ramie fabric treated with BTCA

Treatment	$G(\text{g/cm} \cdot \text{deg})$		$2HG(\text{g/cm})$		$2HG_5(\text{g/cm})$		
	Warp	Weft	Warp	Weft	Warp	Weft	
Blankd	0.58	0.59	1.17	0.41	3.39	2.80	
BTCA conc. (%) ¹⁾	1	0.59	0.61	0.61	0.25	3.24	2.69
	3	0.74	0.70	1.34	0.38	4.24	3.14
	5	0.95	0.80	1.61	0.58	4.85	3.92
	7	1.13	0.91	1.90	0.56	6.09	4.33
Curing time (min) ²⁾	1	1.01	1.03	1.90	0.62	5.36	4.63
	3	0.95	0.80	1.61	0.58	4.85	3.92
	5	0.94	0.91	1.98	0.67	4.86	4.22
	7	0.83	0.71	1.85	0.48	4.76	3.46
Curing temp. (℃) ³⁾	150	0.87	0.78	1.37	0.39	4.36	3.59
	160	0.87	0.80	1.48	0.52	4.68	3.73
	170	0.85	0.83	1.83	0.49	4.80	3.70
	180	0.95	0.80	1.61	0.58	4.85	3.92

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

전단강성은 직물을 구성하는 구성사의 특성과 직물조직 및 가공에 따라 전단 변형이 가해질 때 직물 내부에서 구성사의 이동 자유도에 의해 결정된다. BTCA 가공에 따라 전단강성이 증가하는 것은 가교결합에 의해 구성사 내부의 섬유가 전단변형에 대한 저항력이 증가하였으며, 직물의 경·위사의 교차점에 서 접착력이 증가하였기 때문이다. 전단히스테리시스는 일반적으로 전단강성과 상관을 나타내는데 반해

BTCA 가공 시료의 경우 1% 농도에서는 낮은 값을 보이다가 3%이상의 농도에서 증가하는 이유는 3% 이상의 농도에서는 직물내의 경·위사간의 수지가공의 효과에 의해 전단 변형 후 회복에 대한 저항력 역시 증가하였기 때문으로 판단된다. 또한 전단히스테리시스가 감소한 것은 큐어링 시간과 가공온도에 따른 G , $2HG$, $2HG_0$ 값은 미가공 시료보다 크게 나타났으나 시간이 길어지고, 가공온도가 높아짐에 따라서는 다소 증가하는 경향을 보였다. 따라서 큐어링 가공온도와 가공시간이 증가함에 따라 BTCA 가공에 의한 가교 결합력이 증가하고 이에 따른 시료의 전단변형에 대한 저항력이 증가하였다는 것을 알 수 있다.

3.5.2 인장특성

Table 3.은 인장특성 값을 나타낸 것으로 BTCA 큐어링 온도 180℃, 3분에서 인장선형성 LT값은 모든 가공농도 에서는 실크와 라미 모두 미가공 시료보다 낮게 나타났고, 농도증가에 따라 큰 변화는 보이지 않았으며, 큐어링시간과 큐어링온도에 따라서는 미가공과 유사한 값을 보였으나, 실크의 경우 180℃, 5%, 3분 가공에서 큰 값을 보였다. BTCA 가공에 따라 인장강성이 감소한 것은 수지가공에 의해 직물의 구성섬유가 다소 열화하여 인장변형에 대한 저항력이 낮아졌기 때문으로 판단된다.

실크의 경우 180℃, 5%, 3분 가공조건에서 에서 큰 값을 나타낸 이유는 가공조건이 강해짐에 따라 구성섬유의 열화에 비해 구성사 내부의 섬유간 또는 직물내부의 구성사간의 가교결합이 더욱 우세하였기 때문으로 판단된다. 인장에너지 WT값은 모든 가공조건에서 실크와 라미 모두 미가공 시료보다 낮게 나타났으며, 농도와 온도 및 시간의 증가에 따라 직선적으로 감소하는 경향을 보였다.

인장 에너지는 인장선형성과 인장변형률에 의해 결정되는 값으로 BTCA 가공에 따라 인장 에너지가 감소하는 것은 인장선형성과 인장 변형률이 모두 감소하였기 때문이다. BTCA 가공에 따라 구성섬유 내부의 섬유간의 인장 레질리언스(RT)는 모든 가공조건에서 실크와 라미 모두 미가공 시료보다 높게 나타났으며, 농도와 온도 및 시간의 증가에 따라 증가하는 경향을 보였다.

인장 레질리언스는 인장 변형에 대한 회복력을 나타내는 인자로서, 일반적으로 이 값이 높으면 직물은 구김회복성과 수축저항이 향상된다. 따라서 BTCA 가공에 따른 효과가 나타나는 것으로 생각된다.

Table 3. Tensile characteristics of silk/ramie fabrics treated with BTCA

Treatment	LT		WT(g · cm/cm ²)		RT(%)		
	Warp	Weft	Warp	Weft	Warp	Weft	
Blank	0.599	0.771	10.49	2.12	58.96	80.17	
BTCA conc.(%) ¹⁾	1	0.561	0.716	10.34	1.92	59.71	83.77
	3	0.595	0.786	8.93	1.82	63.66	93.06
	5	0.622	0.722	8.58	1.54	66.12	101.91
	7	0.547	0.746	6.95	1.69	70.95	105.66
Curing time (min) ²⁾	1	0.606	0.695	9.95	1.87	61.65	96.51
	3	0.622	0.722	8.58	1.54	66.12	101.91
	5	0.595	0.899	8.46	1.92	59.87	73.25
	7	0.549	0.641	6.90	1.49	76.21	115.20
Curing temp.(℃) ³⁾	150	0.557	0.822	9.68	2.16	65.30	88.64
	160	0.582	0.668	10.59	1.79	58.73	86.16
	170	0.460	0.654	7.42	1.68	70.57	95.41
	180	0.622	0.722	8.58	1.54	66.12	101.91

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

4. 결 론

실크/라미 교직물에 방추성과 방축성을 부여하기 위해 BTCA로 가공하여 FT-IR로 에스테르 결합을 확인 한 후, HPLC로 정량분석을 하고, 직물 역학특성을 측정한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. FT-IR을 통해 라미와 실크의 카르보닐 피크가 1725cm^{-1} 에서 나타나 가교 결합이 일어났음을 확인할 수 있었고, 농도와 온도의 증가에 따라 피크강도가 증가하였다.
2. HPLC를 이용하여 검량선을 통해 가교결합된 BTCA의 양을 알 수 있었고, BTCA 검출량은 농도와 온도의 증가에 따라서 직선적으로 증가하였다.
3. 방추도는 실크와 라미의 모든 가공조건의 경우에서 미가공 시료의 주름회복각보다 크게 나타났고, BTCA 가공농도와 가공 온도의 증가에 따라 직선적인 증가를 보였다.
4. 수축률은 실크와 라미의 모든 가공조건의 경우에서 미가공 시료의 수축률 보다 작게 나타났고, 180°C , 3분, 5%나, 170°C , 3분, 5%의 가공조건에서 효과적인 방축성을 나타내었다.
5. 전단특성으로 가교결합력이 증가하여 이에 따른 시료의 전단변형에 대한 저항력이 증가하고, 인장특성으로 직물은 구김회복성과 수축저항이 향상되었다.

참고문헌

1. A. C. Chakravarty, S. K. Sen, and P. C. Dasgupta, Studies on ramie Fibre, Part I: The Effect of Gum content on the Physical Properties of Ramie Fibre, *J. Textile Assoc. Ind.*, **33**, 73~79(1972).
2. P. C. Dasgupta, K. Sen, and S. K. Sen, Degumming of Decorticated Ramie for Textile Purposes, *Cellul. Chem. Technol.*, **10**, 285~291(1976).
3. L. M. Zhou, K. W. P. Yeung, and C. W. M. Yuen, Effect of Mercerization on the Crosslinking of Ramie Fabric Using 1,2,3,4-Butanetetracarboxylic Acid : Physical Properties and Crosslink Distribution, *Textile Res. J.*, **72**, 531~538(2002).
4. S. K. Batra, Other Long Vegetable Fibers, in "Handbook of Fiber Science and Technology :Volume 4, Fiber Chemistry," M. Lewin and E. M. Pearce Eds., Marcel Dekker, Inc., NY, 727~807(1985).
5. W. E. Morton, and J. W. S. Hearle, Physical Properties of Textile Fiber, The Textile Institute, Manchester, U. K.(1993).
6. 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).
7. 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).