

## 폴리말릭산(Polymaleic acid)을 이용한

### 면의 무(無)포름알데히드 방추가공

포름알데히드를 발생시키는 가공제의 사용이 제한됨에 따라, 포름알데히드를 함유하지 않은 가공제를 사용한 방추가공과 DP(durable press) 가공의 중요성이 대두되었다.

폴리카복시산(PCA, polycarboxylic acids)은 포름알데히드를 포함하지 않은 친환경적 가교제로 주목받아왔다. 에스테르 교환반응이 가능한 다수의 카복시기( $\text{COOH}$ )를 갖는 이 화합물은 셀룰로스의  $\text{OH}$ 기와 에스테르 가교결합을 형성한다. 따라서, 이러한 PCA는 포름알데히드를 포함하는 가교제를 대체할 수 있는 수지로 간주되고 있다.

#### 1. PCA와 셀룰로스의 반응 메커니즘

PCA는 셀룰로스와 에스테르 가교결합을 형성하기 위하여 셀룰로스의  $\text{OH}$ 기와 반응한다. 알칼리 촉매염인 차아인산 나트륨(SHP, sodium hypophosphite)을 촉매로 하여  $\text{COOH}$ 기가 3개 이상인 PCA를 면직물에 처리하게 되면, 우수한 방추성뿐만 아니라 건방추성도 향상된다. 이들 PCA는 열과 촉매존재 하에서 PCA의 인접한 두개의  $\text{COOH}$ 기의 탈수 반응에 의해 5각형의 무수화합물이 만들어지고, 이 무수화합물은 셀룰로스의  $\text{OH}$ 기와 에스테르 결합을 형성한 후, 1개의  $\text{COOH}$ 기를 재형성한다.

## 2. 실험

### 2.1 시약 및 가공조건

PCA로 사용된 폴리말릭산(PMA, polymaleic acid)과 축매염의 SHP는 시약 급으로 사용하였다. <표 1>과 <표 2>는 시료로 사용된 직물 특성과 실험 조건에 대해 나타내었다. 이때, 시료는 발호, 정련 및 표백된 것을 사용하였다.

<표 1> 직물의 특성

|                       |        |
|-----------------------|--------|
| 조직구조                  | 3/1 능직 |
| 경사밀도(EPI)             | 50     |
| 위사밀도(PPI)             | 68     |
| 중량(g/m <sup>2</sup> ) | 112    |
| 경사번수(Ne)              | 50     |
| 위사번수(Ne)              | 60     |

<표 2> 가공조건

| 가공제         | 사용량                |
|-------------|--------------------|
| DMDHEU (%)  | 17                 |
| PMA (%owf)  | 2, 4, 6, 8, 10, 12 |
| SHP (%)     | 10                 |
| 가공조건        |                    |
| 픽업률 (%)     | 85                 |
| 건조온도 및 시간   | 80℃ × 5min         |
| 열처리 온도 및 시간 | 150℃ × 5min        |

가공처리는 PMA 2, 4, 6, 8, 10, 12 % 용액에 축매로 SHP를 각각 5 % 넣고 혼합한 용액에 시료를 침지하여 픽업률(wet pick up) 100 %로 패딩하였

다. 패딩 처리한 시료는 80 °C에서 5 분간 건조하고, 150 °C에서 6 분간 열처리하였다. 처리한 시료는 물로 여러 번 수세후, 건조하여 사용하였다.

## 2.2 시험방법

가공처리한 시료는 TS EN ISO 139에 따라 시험전 표준상태( $20 \pm 2$  °C,  $65 \pm 4$  %)에서 8 시간 동안 컨디셔닝 하였다. PMA 처리 시료의 방추성(개각도법), 인장강도 및 인열강도는 각각 AATCC 66-2009, ASTM D5034:2009, ISO 13937-1:2000에 의거하여 시험하였다. 또한, 처리 시료의 내마모성을 측정하기 위하여 TS EN ISO 12945-2(마틴데일법)에 의거하여 시험하였고, 백도지수는 분광광도계(X-rite 사)를 이용하여 측정하였다<표 3>.

<표 3> 가공시료의 시험방법 및 시험기기

| 평가항목 | 시험법               | 시험기기           |
|------|-------------------|----------------|
| 방추도  | AATCC TM 66:2008  | 방추도 시험기(개각도법)  |
| 인장강도 | ASTM D5034:2009   | 인스트론 인장시험기     |
| 인열강도 | ISO 13937-1:2000  | 엘멘도르프 인열강도 시험기 |
| 내마모성 | ISO 12945-2:1998  | 마틴데일 마모시험기     |
| 백도지수 | AATCC TM 110:2005 | 분광광도계          |

DMDHEU와 PMA에 의해 각각 처리된 시료는 <표 3>의 평가항목에 대해 시험후 비교하였고, 5번 측정하여 평균값을 나타냈었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 DMDHEU로 처리한 시료의 물성

PMA를 가교제로 사용하여 방추성을 평가하기 위해서, 일반적으로 방추가공용으로 많이 사용하고 있는 DMDHEU를 동일 시료에 처리하여 결

과를 비교하였다.

시료는 17 % DMDHEU 용액에 다른 보조제를 혼합한 용액으로 처리하였고, 각 항목에 대한 시험 결과는 <표 4>에 나타내었다.

<표 4> DMDHEU 처리 시료의 물성

| 시험항목         |    | 미가공 시료 | 가공시료  |
|--------------|----|--------|-------|
| 개 각도 (°)     | 경사 | 95     | 116   |
|              | 위사 | 83     | 101   |
|              | 전체 | 178    | 217   |
| 인장강도 (Lbs)   | 경사 | 86     | 59    |
|              | 위사 | 72     | 50    |
| 인열강도 (N)     | 경사 | 45     | 31    |
|              | 위사 | 36     | 26    |
| 내마모성(사이클 횟수) |    | 18500  | 13000 |

### 3.2 방추성(개 각도, CRA, crease recovery angle)

<표 5>의 결과에서 보는 바와 같이, PMA 처리 시료가 DMDHEU로 처리한 시료보다 우수한 방추성을 나타냄을 알 수 있다. 이는 주쇄에 COOH기를 갖는 PMA가 측쇄에 교대로 COOH기가 존재하는 PMA보다 셀룰로스와 에스터 교환반응이 효과적으로 일어날 수 있는 5각형 무수화합물 형성이 가능하기 때문이다.

<표 5> PMA 처리 시료의 방추성

| PMA 농도(%) | 경사 개 각도(°) | 위사 개 각도(°) | 전체(°) |
|-----------|------------|------------|-------|
| 미가공       | 95         | 83         | 178   |
| 2         | 138        | 123        | 261   |
| 4         | 142        | 129        | 271   |
| 6         | 147        | 133        | 280   |

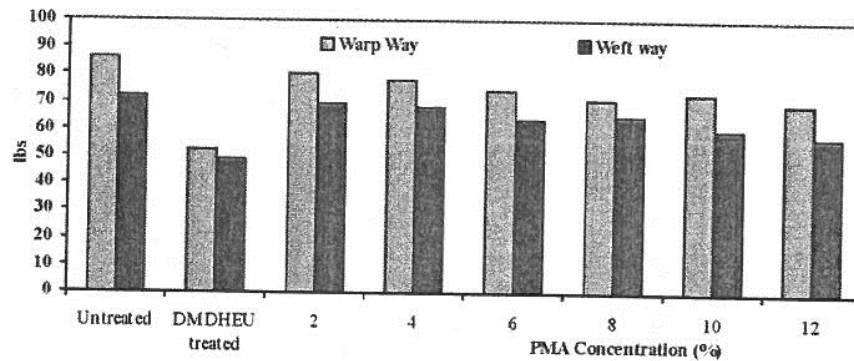
|    |     |     |     |
|----|-----|-----|-----|
| 8  | 151 | 138 | 289 |
| 10 | 154 | 139 | 293 |
| 12 | 150 | 140 | 290 |

### 3.3 인장강도

본고에서는 PMA 농도에 따른 인장강도를 알아보았다. DMDHEU 처리 시료의 경우에는 미가공 시료에 비해 강도가 30 ~ 40 % 감소한 반면, PMA 처리시료는 강도 저하가 DMDHEU 처리시료보다 낮았다.

PMA의 사용은 PMA 중합 혼합물의 산도를 감소시키므로, 중합시간이 증가함에 따라 산 가수분해에 의한 직물의 강도저하가 감소하게 된다.

PMA 처리시료의 평균 인장강도는 <표 6>과 <그림 1>에 나타냈다.



<그림 1> DMDHEU와 PMA로 가공한 시료의 인장강도

<표 6> PMA 농도에 따른 시료의 인장강도

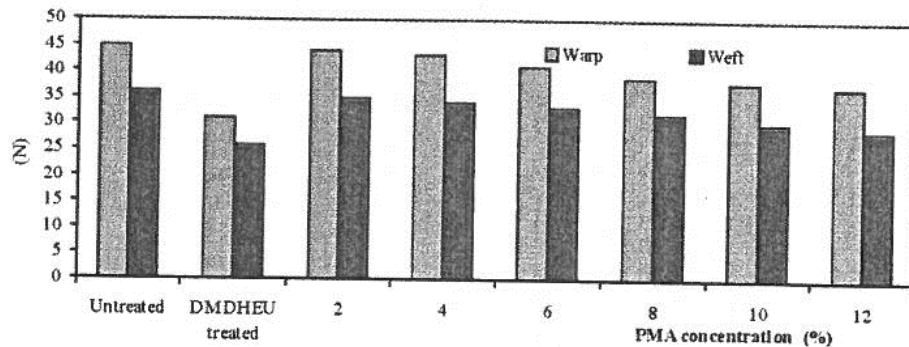
| PMA 농도(%) | 인장강도(경사, Lbs) | PMA 농도(%) | 인장강도(위사, Lbs) |
|-----------|---------------|-----------|---------------|
| 미가공       | 86            | 미가공       | 72            |
| 2         | 80            | 2         | 69            |
| 4         | 78            | 4         | 68            |
| 6         | 74            | 6         | 64            |

|    |    |    |    |
|----|----|----|----|
| 8  | 71 | 8  | 65 |
| 10 | 73 | 10 | 60 |
| 12 | 69 | 12 | 57 |

PMA의 농도가 증가함에 따라, 시료의 인장강도는 저하되었지만, PMA를 12 % 사용하였을 때, 강도저하가 미가공 대비 19 % 저하될 정도의 크지 않은 수준이었다.

### 3.4 인열강도

DMDHEU 처리 시료의 경우에는 미가공 시료에 비해 강도가 30 ~ 35 % 감소한 반면, PMA 처리시료는 강도 저하가 DMDHEU 처리시료보다 낮았다. PMA 처리시료의 평균 인열강도의 측정 결과는 <표 7>과 <그림 2>에 나타났다.



<그림 2> DMDHEU와 PMA로 가공한 시료의 인열강도

<표 7> PMA 농도에 따른 시료의 인열강도

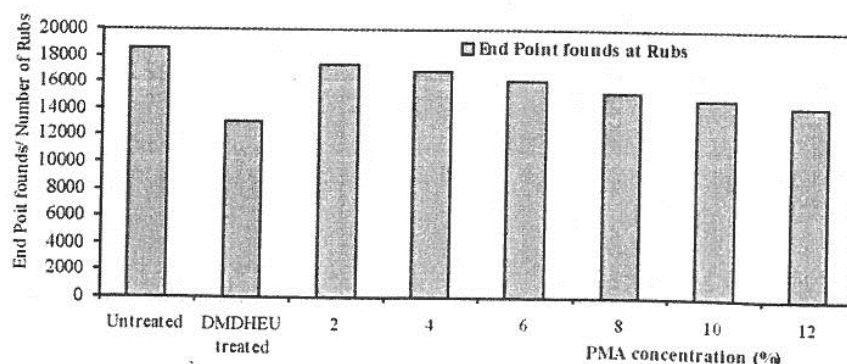
| PMA 농도(%) | 인열강도(경사, N) | PMA 농도(%) | 인열강도(위사, N) |
|-----------|-------------|-----------|-------------|
| 미가공       | 45          | 미가공       | 36          |
| 2         | 44          | 2         | 35          |

|    |    |    |    |
|----|----|----|----|
| 4  | 43 | 4  | 34 |
| 6  | 41 | 6  | 33 |
| 8  | 39 | 8  | 32 |
| 10 | 38 | 10 | 30 |
| 12 | 37 | 12 | 29 |

2 %의 PMA 사용시 강도저하는 거의 없었고, 최대 사용량인 12 % 가공시에는 강도저하가 미가공 대비 18 % 저하될 정도의 크지 않은 수준으로 나타났다.

### 3.5 내마모성

마틴데일법에 의한 내마모성 시험결과는 <표 8>과 <그림 3>에 나타났다. <그림 3>에서 보는 바와 같이, PMA 처리시료의 사이클 횟수가 DMDHEU 처리시료 보다 높게 나타났으며, 이는 PMA 중합 혼합물이 산도를 감소시켜, 산 가수분해에 의한 직물의 강도저하가 감소하였기 때문이다.



<그림 3> DMDHEU와 PMA로 가공한 시료의 내마모성

<표 8> PMA 농도에 따른 내마모성

| PMA 농도(%) | 사이클 횟수(cycles) |
|-----------|----------------|
| 미가공       | 18500          |
| 2         | 17400          |
| 4         | 16900          |
| 6         | 16100          |
| 8         | 15300          |
| 10        | 14800          |
| 12        | 14300          |

### 3.6 백도지수

<표 9>는 PMA와 DMDHEU로 각각 처리한 가공시료의 백도지수를 나타내었다. PMA 2 %, 4 % 사용시 백도지수가 높은 것을 알 수 있지만, 농도가 증가할수록 황변이 나타났다.

<표 9> PMA 농도 및 DMDHEU에 따른 백도지수

| PMA 농도(%) | 백도지수  |
|-----------|-------|
| 미가공       | 106.4 |
| DMDHEU    | 79.8  |
| 2         | 98.3  |
| 4         | 94.7  |
| 6         | 89.4  |
| 8         | 84.9  |
| 10        | 80.2  |
| 12        | 77.6  |



#### 4. 결론

본고에서는 PMA로 방추가공한 면섬유의 특성에 대해 알아보았다. 그 결과 PMA는 면직물의 방추가공제로서, 매우 효과적인 화합물인 것을 알 수 있었으며, 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

- (1) PMA로 처리한 면직물은 방추도, 인장 및 인열강도와 내마모성이 DMDHEU로 처리한 시료보다 성능이 향상되었다.
- (2) 또한, 각 시험항목에 대한 최적 결과는 방추도 293°, 인장 및 인열강도 유지율은 각각 84.8 %, 82.2 % 이었다.
- (3) 10 %까지 PMA 사용시, 방추성은 향상하였지만, 그 이상 사용하게 되면 감소하는 경향을 보였다.
- (4) PMA는 포름알데히드가 방출되지 않으며, 방염효과가 있으며, 친환경적인 가공제로 이용이 가능하다.

♣ Melliand International 2/2013