

면/폴리에스터 혼방제품의 혼방률 시험방법

1. 서 언

최근 소비성향의 다양화와 새로운 소재의 개발에 따라 각종 혼방제품의 생산이 점차 증가되고 있다. 이에 따라 생산자와 소비자는 혼방 구성 섬유의 정확한 파악을 필요로 하게 되며 이것은 또한 생산여건에 따라 일정하게 유지될 수 없는 요소로서, 공인된 허용범위를 갖게 된다. 우리나라의 수출 검사기준은 $\pm 5\%$ 의 허용 범위를 미국 Federal Trade Commission은 $\pm 3\%$ 의 허용 범위를 인정하고 있다.

혼용률을 측정하는 방법도 혼방제품 개발의 촉진과 다양화에 따라 많은 연구가 진행되어 왔는데 본고는 현재 우리 나라 혼방제품 중 큰 비중을 차지하고 있는 폴리에스터와 혼방제품의 혼용률 분석방법의 갖가지에 대하여 소개코자 하며 마지막에 최근 그 연구결과가 소개된 소량 시료에 의한 속성 분석법에 대하여 검토하고자 한다.

2. 용해법

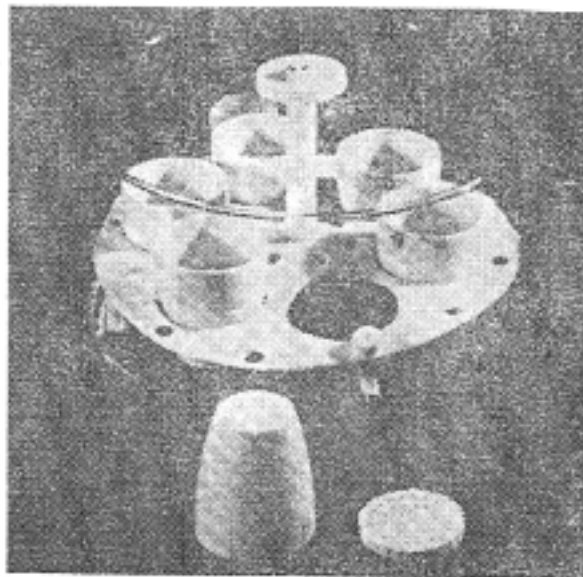
(1) 황산법

가장 일반적인 방법으로 KS나 AATCC의 시험방법으로 채택되고 있는 것이다. 면/폴리에스터 혼방제품의 칭량한 샘플을 약 10분간 끓는 1% 황산에 담근 후 깔때기에 옮겨 잉여 황산을 제거한다. 식힌 다음, 샘플을 38°C의 70% 황산에 넣어 15분간 저어 준다. 산과 남은 섬유(폴리에스터)를 찬물에 조심스럽게 빨리 부어준다. 섬유를 필터링한 후, 물로 씻고 중탄산나트륨의 알칼리 용액으로 중화, 다시 수세, 150°C에서 건조한 후 칭량한다. 황산법에 의한 결과는 $\pm 1\%$ 내의 정확성과 재현성이 있는 것으로 알려져 있다.

(2) 차아염소산나트륨법

이것은 그림 1에 보이는 도구를 이용하는 것으로 구멍 뚫린 자기 바닥과 자기 뚜껑을 가진 Gooch 도가니 속에 칭량한 샘플(면/폴리에스터)을 넣는다. 건조시료 1g당 88°C로 예열한 약 100ml의 차아염소산나트륨(미국에서는 Clorox법이라는 상품명의 가정용 표백제를 손쉽게 구할 수 있어 이 방법을 Clorox법이라고도 한다)을 사용한다. 샘플이 든 도가니를 차아염소산나트륨에 담귀 10분간 또는 차아염소산나트륨의 색이 없어질 때까지 반응시킨다. 이 조작은 최소 3회 새로운 뜨거운 시약으로 반복한다. 샘플을 수세, 2.5% 이황산나트륨으로 처리, 다시 수세, 105°C에서 건조시킨다. 폴리페스터의 혼용률을 처리 전후의 건조중량으로 계산한다.

이상의 두 가지 방법이 서로 대등함을 보이기 위하여 표 1에 그 시험결과를 비교하였다. 통계적 분석결과로는 95% 수준에서 두 방법 간의 차이가 유의하지 않음이 나타났다.



<그림 1> 차아염소산나트륨 처리를 위한 도구

<표 1> 차아염소산나트륨법과 황산법에 의한 면 혼용률의 비교

Sliver sample	Sulfuric acid method (% Cotton)	Sodium hypochlorite method (% Cotton)	Difference (%)
1	78.0	77.3	+0.7
	78.1	77.4	+0.7
	78.2	77.4	+0.8
	77.6	77.1	+0.5
2	48.6	47.2	+1.4
	48.1	48.5	-0.4
	48.2	49.5	-1.3
	48.1	47.4	+0.7
3	18.9	19.0	-0.1
	19.6	19.4	+0.2
	19.7	19.0	+0.7
	19.8	20.7	-0.9

(3) 수산화나트륨법

이것은 면/폴리에스터 혼방제품에서 폴리에스터를 수산화나트륨으로 용해시켜 혼용률을 분석하는 것으로 Gooch 도가니에 칭량한 샘플을 넣고 45%의 수산화나트륨을 100ml/g 비율로 부어 100°C에서 1시간동안 저어준다. 이 과정에서 폴리에스터는 에틸렌글리콜과 테레프탈산염으로 바뀐다. 남은 남은 면을 물, 5% 초산, 다시 물로 씻는다. 105°C에서 건조한 후 처리전후의 건조중량으로부터 면 혼용률을 산출한다(혼용률을 계산하는 방법에는 건조중량에 공정수분율을 더한 중량으로 산출하는 방법과 건조중량만으로 산출하는 방법의 두 가지가 있으나 우리나라 수출 검사기준은 공정수분율을 감안하는 방법을 채용하고 있으며 미국의 AATCC 시험방법은 건조중량법에 의한다). 이 방법에는 100% 면에 중량 감소를 고려한 보정계수를 사용하는 데 이것은 셀룰로스가 45%의 수산화나트륨에 약간의 상해를 받기 때문이다.

<표 2> 차아염소산나트륨법과 수산화나트륨법의 비교

Sodium hypochlorite method (% Polyester)	Ratio: % P.E. NaOH method (% Polyester [corrected] ¹)	Difference (%)
Knit Blends ²		
51.5	51.5	0.0
37.1	35.1	-2.0
24.0	22.6	-1.4
12.3	13.0	+0.7
0.0	-0.6	-0.6
Woven blends ³		
67.9	68.5	+0.6
50.1	48.3	-1.8
35.0	34.3	-0.7
22.9	22.3	-0.6
10.4	9.6	-0.8
0.0	-1.4	-1.4
Fiber blends ⁴		
100.0	99.1	-0.9
70.3	71.4	+1.1
51.1	52.1	+1.0
41.3	42.6	+1.3
20.4	22.5	+2.1
0.0	2.0	+2.0

¹ 2 · 3 percent correction for loss of cellulose.

² Knit: combed 1.25-in. staple cotton, polyester(Fortrel 320).

³ Broadcloth: medium staple cotton, 1.5-in. polyester(Kodel 421).

⁴ Sliver form: medium staple cotton, 1.5-in. polyester(Kodel 421).

표 2에 셀룰로스의 2.3% 중량 손실을 보정한 수산화나트륨법의 폴리에스터 % 결과를 차아염소산나트륨법과 비교하여 보인다. 일반적으로 보정계수는 실험실에 따라 약간씩 달라지나 2.4%의 계수가 평균적인 값이다. 동일 원면과 폴리에스터로 혼방된 섬유와 직물, 이와 다른 원면과 폴리에스터로 혼방된 편물 등 3조에 대한 분석결과는 모두 차아염소산나트륨법으로 측정한 값의 ±3% 내에 들어간다.

(4) 모노에탄올아민법

이것은 끓는 모노에탄올아민으로 폴리에스터를 용해시키는 방법이다. 시료를 시료 1g당 100ml의 모노에탄올아민에 담근 후, 15분간 용액이 역류하는 온도(171°C)에서 가열한다. 식힌 후 잔류물을 꺼내 Gooch 도가니에 넣고 증류수로 씻는다. 그런 다음 잔류물을 105°C로 건조한 후 칭량한다. 혼방률이 여러 가지로 다른 3조의 제품에 대한 모노에탄올아민법에 의한 혼용률 시험 결과를 차아염소산나트륨법에 의한 결과와 비교하여 표 3에 보이는 데 모두 $\pm 3\%$ 내의 정확성이 있다.

<표 3> 모노에탄올아민법과 차아염소산나트륨법의 비교

Sodium hypochlorite (% Polyester) Kalt blends	Monoethanolamine method (% Polyester [Corrected] ¹)	Difference (%)
51.5	53.6	+2.1
37.1	38.2	+1.1
24.0	24.8	+0.8
12.3	12.5	+0.2
0.0	-0.6	-0.6
Woven blends		
67.9	68.9	+1.0
50.1	48.0	-2.1
35.0	34.1	-0.9
22.9	21.7	-1.2
10.4	9.1	-1.3
0.0	-1.7	-1.7
Fiber blends		
98.7	99.4	+0.8
70.3	71.0	+0.8
51.1	52.9	+1.7
41.3	42.8	+1.5
20.4	22.5	+2.1
0.0	2.2	+2.2

¹ Average 2.4 percent correction for loss of cellulose.

(5) 테트라클로로에탄법

면/폴리에스터 혼방품에서 폴리에스터를 추출하기 위하여 폴리에스터의 용

제인 뜨거운 테트라클로로에탄을 사용한다. 남은 면은 심한 상해를 받는데 아마 이것은 테트라클로로에탄과 면에 함유된 수분으로부터 염화수소가 생성되기 때문이다. 이 상해는 중탄산나트륨의 포화용액이나 10% 아세트산나트륨 용액으로 혼방품을 처리함으로써 상당히 방지되는 데 어떤 경우든 시료를 염기성염 용액으로 처리하여 오븐에서 110°C로 건조시킨다. 다음 시료 g당 20ml의 테트라클로로에탄에 넣고 역류온도(147°C)까지 가열한다. 다음 얼음통 속에서 실온으로 냉각시킨다. 혼방 잔류물을 새로운 테트라클로로에탄에 옮겨 가열-냉각과정을 두 번 반복한다. 남은 면을 에탄올로 3회 씻고 물로 3회 수세한다. 나머지를 105°C에서 30분간 건조한다. 표 4에 테트라클로로에탄과 두 가지 염기성염(중탄산나트륨과 아세트산나트륨)을 사용하여 분석한 면의 혼용률을 차아염소산나트륨법에 의한 것과 비교하여 보인다. 편물과 직물의 2종 샘플에 대한 분석 결과는 모두 차아염소산나트륨법에 의한 값의 $\pm 3\%$ 내에 들어간다.

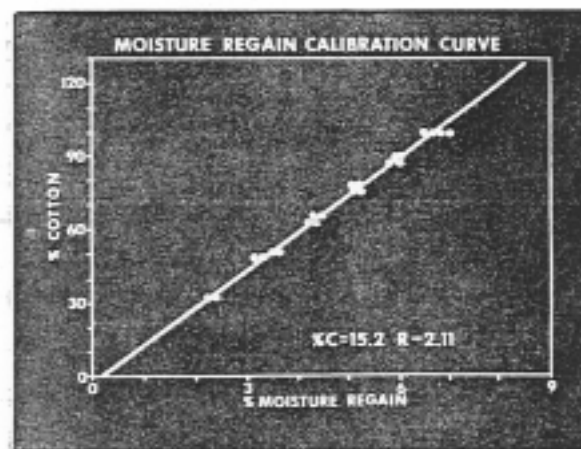
<표 4> 차아염소산나트륨법과 테트라클로로에탄-중탄산나트륨 및 테트라클로로에탄-소듐 아세테이트 법의 비교

Clorox (% Cotton)	$C_2H_2Cl_4$ - $NaHCO_3$ (% Cotton)	Differ- ence (%)	$C_2H_2Cl_4$ - $NaOAc$ (% Cotton)	Differ- ence (%)
Knit				
100.0	100.1	+0.1	100.1	+0.1
88.6	86.9	-1.7	86.7	-1.9
75.9	75.7	-0.2	75.3	-0.6
62.9	62.6	-0.3	62.1	-0.8
48.5	47.2	-1.3	46.8	-1.7
Woven				
100.0	98.9	-1.1	99.8	-0.2
89.6	89.6	0.0	89.2	-0.4
77.1	77.3	+0.2	76.8	-0.3
65.0	65.0	0.0	64.8	-0.2
49.9	51.3	+1.4	51.3	+1.4
32.1	31.3	-0.8	31.3	-0.8

3. 비용해법

(1) 수분율법

이것은 면과 폴리에스터 섬유의 수분율(moisture regain)이 각각 다른 것을 이용하는 방법으로 표준상태 하에서 측정한 혼방제품의 수분율로서 혼용률을 추정하는 것이다. 실험적인 한 예를 그림 2에 보이는데 이것은 11개의 면/폴리에스터 혼방품에 대한 수분율을 표준상태에서 2회씩 측정하여 얻어진 결과에 의한 것이다. 그림의 각 점들은 수분율과 차아염소산나트륨법으로 측정한 혼용률을 나타내는 것인데 직선은 최소자승법으로 구한 것이다. 실측치와 계산치의 상관계수는 0.997이다. 이 직선의 식에 의하여 혼용률을 모르는 혼방품의 수분율을 측정한 후 계산으로 혼용률을 구할 수 있다.

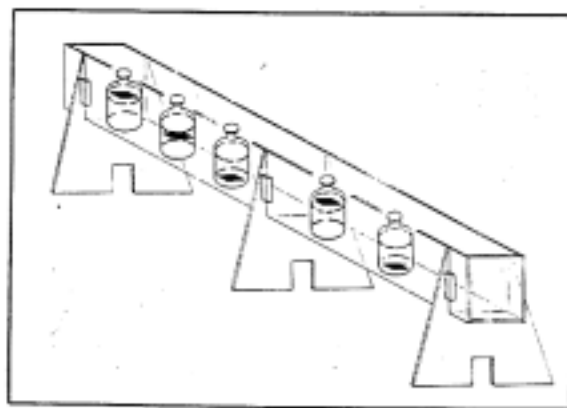


<그림 2> 수분율과 면/폴리에스터 혼방품의 면 함유율의 관계

(2) 비중법

두번째 비용해법인 물리적 방법은 비중법이다. 면($d=1.54$)을 사염화탄소($d=1.59$)에 넣으면 뜨는데 여기에 헵탄($d=0.68$)을 서서히 가하면 면이 뜨지도 가라앉지도 않는 점에 도달하게 되며 좀 더 가하면 면이 가라앉게 된다. 이

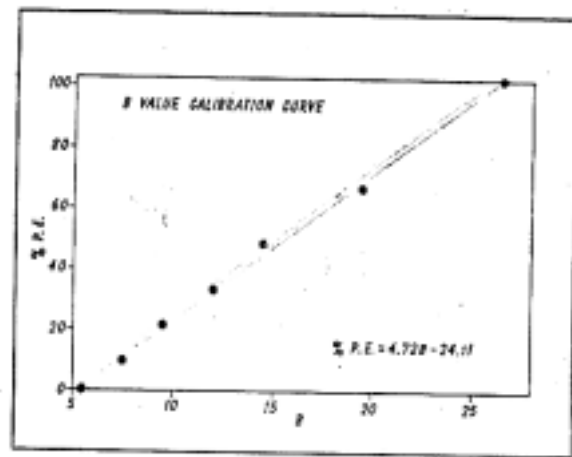
와 비슷한 결과가 면 대신 폴리에스터($d=1.40$)나 혼방품을 넣었을 때도 얻어지게 된다. 이론적으로는 혼방률을 알고 있는 혼방품에 사염화탄소 100ml에 대하여 B ml의 헵탄을 가했을 때 시료가 뜨지도 가라앉지도 않는 상태에 도달하게 되는 B값으로부터 회귀직선을 구할 수 있음에 틀림없다. 그러나 헵탄을 가한 후마다 평형상태에 도달하는데 요하는 시간이 너무 많이 걸리므로 비실용적이다. 따라서 회귀직선을 실제로 구하기 위하여 사염화탄소 100ml에 B=4에서 B=28까지 라벨을 붙인 25개의 병에 각각 B ml의 헵탄을 가하여 이것을 이용하면 된다. 실험하는 내용은 다음과 같은 데 먼저 시료를 1.5cm^2 의 크기로 잘라서 오븐건조한 후 표준상태 하에 하룻밤 동안 방치한다. 수분율은 면이 7%, 폴리에스터는 무시할 정도이다. 함유수분량의 변화를 막기 위하여 시료를 컨디셔닝된 방에서 라벨을 붙인 병들에 옮겨 즉시 뚜껑을 닫고 $25\pm 0.2^\circ\text{C}$ 의 물통에 담근다. 다음날 B값을 다음 두 가지 중 한 방법으로 $B\pm 0.5$ 까지 측정한다.



<그림 3> 사염화탄소와 헵탄 용액 중의 면/폴리에스터 혼방품의 부침현상

방법 I (그림 3의 왼쪽), 시료와 준비된 액체의 하나가 동일 비중을 가져 뜨지도 가라앉지도 않게 되므로 이것으로부터 B값을 직접 읽을 수 있다.

방법 II(그림 3의 오른쪽), 어떤 병도 시료와 동일 비중을 갖지 않아 모든 시료가 가라 앉거나 뜨게 된다. 실제의 B값은 뜨고 가라앉게 되는 경계면에 놓이게 되므로 마지막으로 가라 앉은 병과 최초로 뜨게 되는 두 병 사이의 중간 값으로 정확하게 판정할 수 있다. 폴리에스터 퍼센트와 B값의 점들로부터 최소자승법으로 구한 회귀 직선을 그림 4에 보이는 데 주어진 식으로 혼용률을 산출할 수 있다.



<그림 4> 면/폴리에스터 혼방품의 폴리에스터 함유율과 B값의 관계

(3) 정색법

이것은 정량분석 방법이라기 보다 정성분석법에 속하는 것이지만 참고로 적어둔다. T.I.S. 감별염료(identification stain) No. 2(Test Fabrics, Inc. 미국)이나 DETEX(CIBA Geigy) 또는 Bokenstain(일본방적검사협회, 일본)을 이용하여 섬유에 정색반응을 일으켜 색상으로 순면, 폴리에스터 및 혼방품을 감별하는 것으로 이들 감별염료에 의하면 면은 청색, 폴리에스터는 황색, 이들 혼방품은 녹색을 나타내게 된다. 이 방법을 용해법과 병용하면 면이나 폴리에스터가 완전히 제거되었는지 아닌지를 확인하는데 편리하다.

4. 소량분석법

이 방법은 이스라엘의 Tamar Wasserman과 Abraham Basch가 발표한 것으로 5~20mg의 소량 시료를 이용하여 여러 가지 혼용물 측정에 적용할 수 있는데 시간, 분석, 시약 등 여러 가지 면에서 절약을 가져올 수 있는 이점이 있다. 이 방법의 원리는 시료와 용제의 비율을 매우 크게 하는 데 있으며 일반적 용해 시험이 50~100:1의 용제-섬유 비율을 적용하는 데 반하여 여기에서는 200:1 비율, 즉 시료 5~20mg(평균 10mg)에 대하여 20ml 용제 비율을 사용한다.

이 시험은 몇 가지 주의를 요하는데 소량 시료를 사용하는 까닭에 부주의한 조작으로 인한 시험의 부정확을 막기 위하여 첫째 시료의 채취시 손실이 없도록 세심한 주의가 필요하며 다음 칭량의 정밀을 기하기 위하여 정밀도가 높은 Microbalance를 사용할 것이 요구된다. 또 이 방법은 소량 시료의 샘플링에 의한 샘플링 오차를 보완하기 위하여 3개 시료의 평균치를 결과치로 삼아야 한다.

시험 조작을 간단히 요약해 보면 다음과 같다. 시험 시에는 항상 스테인레스스틸 핀셋을 사용해야 한다. 직물일 경우 시료를 약 $0.5 \times 0.5\text{cm}$ 의 크기로 잘라 가장자리의 헐거운 실을 풀어 낸다. 실의 경우 여러 가닥을 잘라 가볍게 매듭을 지은 후 1.0~1.5cm 길이의 최종 시료를 만든다. Microbalance에서 $\pm 0.002\text{mg}$ 까지 칭량한 후 약 10~15ml의 용제가 든 25ml 비커에 담근 후 15~30분간 시험법에 따른 온도를 유지하면서 때때로 저어준다. 시료를 꺼내어 증류수나 적당한 용제로 세척하여 남은 부분을 다시 용해시키거나 평운시키지 않는 적당한 휘발성 용제(예 : 아세톤)가 든 25ml 비커에 담귀 약간 저어 준다. 시료를 필터지를 올려 놓은 페트리 접시에 옮겨 10~20분간 대기 중이나 표준 온습도 하에서 건조시킨다. 샘플을 $\pm 0.002\text{mg}$ 까지 칭량

하여 표준 시험법에 따라 계산하여 결과를 낸다.

<표 6> 직물과 섬유 혼방품의 소량분석

Nominal Composition of Sample	Form	Component Dissolved	Solvent	Assay(%)	Standard Deviation(%) ^a
50% Polyester/50% Cotton	Fabric	Cotton	75% H ₂ SO ₄ ^b	Polyester, 52.4	0.3
		Polyester	m-Cresol(boiling)	Cotton, 47.3	1.0
67% Polyester/33% Cotton	Fabric	Cotton	75% H ₂ SO ₄ ^b	Polyester, 67.7	0.1
		Polyester	m-Cresol(boiling)	Cotton, 31.5	0.2
50% Acrilan/50% Polyester	Fabric	Acrilan	Dimethylformamide ^b	Polyester, 50.5	0.6
88% Acrilan/12% PVC	Thread	PVC	44.5% Acetone, 55.5% CS ₂ (V/V) ^b	Acrilan, 88.6	0.2
55% Polyester/45% Wool	Fabric	Wool	Sodium Hypochlorite ^c 2.8% active Cl	Polyester, 55.4	0.7

^a Basis of five or six replicate determinations.

^b Adapted from British Standard BS 4407, 1969(3)

^c Adapted from AATCC Test Method 20A-1971 method 6 (Fibers in Textiles: Identification) (5) Assay by Standard method: 54.9% polyester.

표 6은 이 방법으로 몇 가지 혼방품에 대하여 시험한 결과를 보이는데 모두 공칭 혼방률과 $\pm 3\%$ 이내로 잘 맞고 있다.

6. 결 론

다섯 가지 용해법 중 세 가지는 보정계수를 요하지 않는 것이며 이 중 황산법은 전통적 방법이나 차아산소산나트륨법(Clorox법)이 더 간단하고 안전한 방법이다. 보정계수가 필요한 두 가지 방법 중에서 수산화나트륨법은 시약을 쉽게 구할 수 있고 공해문제가 적은 까닭에 추천할만하다. 수분율법과 비중법도 양호한 것이나 컨디셔닝된 방과 시료가 평형상태에 도달하는 데까지 걸리는 시간을 요하는 단점이 있다. 그러나 비중법을 일단 공식으로 채택한다면 다른 어떤 방법보다 기술적 조작이 간편한 이점을 가지게 된다. 속성법은 샘플링 오차가 클 가능성과 조작에 세밀을 요구하는 어려운 점은 있으

나 시간과 시약의 절약 및 분석의 간편성 등 이점이 있다.