

<研究論文(學術)>

PTCA와 BTCA를 이용한 면셀룰로오스의 에스테르 가교화에 대한 pH 영향(I)

이찬민 · 최철호

전남대학교 사범대학 가정교육과
(1997년 7월 23일 접수)

Effect of pH on the Ester-crosslinking of Cotton Cellulose with PTCA and BTCA(I)

Lee Chan-Min and Choi Chul-Ho

Dept. of Home Economic Educat., Chonnam National Univ., Kwang-ju, Korea

(Received July 23, 1997)

Abstract—A purpose of this research is to prove unknown relation -ship between finish bath pH and crosslinking. In pursuit of these goals, we have treated 100% cotton broad cloth with PTCA and BTCA at different pH values. They were used with H_3PO_4 , NaH_2PO_4 , NaH_2PO_3 , Na_2HPO_4 , Na_3PO_4 , catalysts to produce nonformaldehyde fabric finishes. Treatments were applied to all cotton fabrics using a pad-dry-cure process. For the fully understood on the relationship of finish bath pH effect and cotton cellulose esterification, the relative concentrations of chemical species were calculated from ionization constants. The effect of pH on the cotton cellulose ester was investigated using Fourier transform infrared spectra, the surface area measurement by BET method and wrinkle recovery analysis. Results of differential FT-IR spectra and their relative concentration analysis were compared with those of catalyst treated controls. FT-IR and wrinkle recovery data indicated that the esterification by polycarboxylic acids is pH-dependent. A similar phenomenon also occurred when a phosphate or hypophosphite was used. Therefore, it is necessary to choose the optimum pH range of a finishing bath in order to achieve the most effective esterification.

1. 서 론

비포름알데히드 가교제로서 개발된 폴리카르복시산은 무독성수지로서 많은 장점을 갖고 있는 것으로 확인되면서 여러 가지 기능성 폴리카르복시산류의 가교결합에 관한 연구^{1,2)}가 본격적으로 시작되었다. 셀룰로오스 가교제로 사용할 수 있는 폴리카르복시산은 비중합산이어야 하고, 1차적으로 최소한 3개

이상의 카르복시기를 가져야 하며, 2차적으로는 5~6원자 고리형 무수물을 형성하는 것이어야 한다.

그동안 효과적인 에스테르 가교결합 촉매로서 인 함유 무기산류의 알칼리금속 염이 제시되었으며, monosodium phosphate, disodium phosphate, trisodium phosphate 등의 무기산 염으로 실험한 결과 그 가교효과가 탁월한 것으로 보고³⁻⁵⁾하고 있다. 특히 인산류 촉매는 에스테르 가교반응을 활성화하므로

서 curing 속도를 빠르게 하는 것으로 알려져 있다.

이들 인산염은 폴리카복시 산과 면의 에스테르 화 반응에서 양성자주체로 작용^{6~8)}하기 때문에 가공재처리욕에 존재하는 수소이온농도에 따라서 면 에스테르화 가교반응에 상당한 영향을 미칠 것이다. 이 연구에서는 가공재처리욕 내의 pH를 변화시켜 이들의 상호관계를 FT-IR 분석을 통하여 증명하고자 한다.

사용한 가교제로는 유기산인 BTCA(1,2,3,4-butanetetracarboxylic acid)와 PTCA(1,2,3-propanetricarboxylic acid)인데, 이들 약제의 성능을 비교하였다.

pH영향을 계산하기 위하여 가공재처리욕 중에 존재하는 각 화학종들의 상대농도를 해리상수로 계산하였으며, pH값에 따른 폴리카복시산과 면의 에스테르 화도를 규명하기 위하여 인산축매를 기준으로 pH를 조절하고, 그에 따른 가교반응을 유도하였다. 각각의 가공조건에 대한 결과를 FT-IR spectra 분석과 가공섬유 표면적측정 (BET법) 및 방추도로 비교·분석하였다.

2. 이 론

2.1 가공재처리욕에서 인산염의 화학평형

가공재처리욕에서 NaH_2PO_4 등의 인산염과 폴리카복시 산이 화합물을 이룰 때에 용액 중에서 2 이온화 평형기구가 공존한다.

다음은 인산염의 화학평형이다.



$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} \quad (2-2)$$



$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \quad (2-4)$$



$$K_{a3} = \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} \quad (2-6)$$

방정식 2-2와 2-4 그리고 2-6을 아래 식 2-7과 2-8, 2-9로 정의할 수 있다.

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = \frac{K_{a1}[\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}^+]} \quad (2-7)$$

$$\begin{aligned} [\text{HPO}_4^{2-}] &= \frac{K_{a2}[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}^+]} \\ &= \frac{K_{a1}K_{a2}[\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}^+]^2} \end{aligned} \quad (2-8)$$

$$\begin{aligned} [\text{PO}_4^{3-}] &= \frac{K_{a3}[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}^+]} \\ &= \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}[\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}^+]^3} \end{aligned} \quad (2-9)$$

인산의 이온화 평형에서 각 종의 상대농도(α)는 식 2-10~2-13으로 정의된다.

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{H}_3\text{PO}_4} &= \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}]} \\ &= \frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{H}^+]^3 + K_{a1}[\text{H}^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}} \end{aligned} \quad (2-10)$$

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} &= \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}]} \\ &= \frac{[\text{H}^+]^2 K_{a1}}{[\text{H}^+]^3 + K_{a1}[\text{H}^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}} \end{aligned} \quad (2-11)$$

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{HPO}_4^{2-}} &= \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}]} \\ &= \frac{[\text{H}^+] K_{a1} K_{a2}}{[\text{H}^+]^3 + K_{a1}[\text{H}^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}} \end{aligned} \quad (2-12)$$

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{PO}_4^{3-}} &= \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}]} \\ &= \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}}{[\text{H}^+]^3 + K_{a1}[\text{H}^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}} \end{aligned} \quad (2-13)$$

$$\alpha_{\text{H}_3\text{PO}_4} + \alpha_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} + \alpha_{\text{HPO}_4^{2-}} + \alpha_{\text{PO}_4^{3-}} = 1 \quad (2-14)$$

식 2-10에서 2-13까지의 K_{a1} , K_{a2} 와 K_{a3} 는 상수이고, 식에서 인산의 평형 안에 존재하는 H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} 와 PO_4^{3-} 의 상대농도로 pH값이 결정되며, α 값은 $[\text{H}^+]$ 의 변수이다.

가공재처리욕을 제조할 때 사용되는 인산 촉매는 폴리카르복시산과 함께 평형상태에서 각각 상호 작용하며, 가공재처리욕의 pH는 폴리카르복시산과 인산의 농도 및 종류에 따라 결정된다.

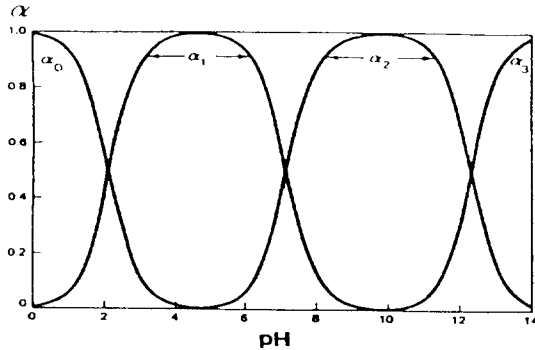


Fig. 1 The reactive concentrations of H_3PO_4 (α_0), $H_2PO_4^-$ (α_1), HPO_4^{2-} (α_2) and PO_4^{3-} (α_3) as a function of pH in a phosphate solution.

Fig. 1은 pH에 따라서 수용액 내에 존재하는 인산류를 나타낸 것으로 α_0 영역은 αH_3PO_4 , α_1 는 $\alpha H_2PO_4^-$, α_2 와 α_3 에서는 각각 αHPO_4^{2-} , αPO_4^{3-} 등이 존재하는 것을 나타낸다⁹⁾.

2.2 PTCA의 화학평형

가공재처리욕 중에서 PTCA는 3가지 이온화 평형이 존재한다. 이를 식으로 표현하면 다음의 2-16과 2-17 그리고 2-18과 같다.



식 2-16~2-18의 3이온화 평형에 대한 상수들 K_{a1} 과 K_{a2} 그리고 K_{a3} 라하고 PTCA 이온화 평형에서 나타나는 4가지 화학종의 상대농도를 각각 식 2-19~2-24로부터 유도한다.

$$\alpha H_3P = \frac{[H_3P]}{[H_3P] + [H_2P^-] + [HP^{2-}] + [P^{3-}]} = \frac{[H^+]^3}{[H^+]^3 + K_{a1}[H^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[H^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}} \quad (2-19)$$

$$\alpha H_2P^- = \frac{[H_2P^-]}{[H_3P] + [H_2P^-] + [HP^{2-}] + [P^{3-}]} = \frac{[H^+]^2 K_{a1}}{[H^+]^3 + K_{a1}[H^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[H^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}} \quad (2-20)$$

$$\alpha HP^{2-} = \frac{[HP^{2-}]}{[H_3P] + [H_2P^-] + [HP^{2-}] + [P^{3-}]} = \frac{[H^+] K_{a1} K_{a2}}{[H^+]^3 + K_{a1}[H^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[H^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}} \quad (2-21)$$

$$\alpha P^{3-} = \frac{[P^{3-}]}{[H_3P] + [H_2P^-] + [HP^{2-}] + [P^{3-}]} = \frac{K_{a1} K_{a2} K_{a3}}{[H^+]^3 + K_{a1}[H^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[H^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}} \quad (2-23)$$

$$\alpha H_3P + \alpha H_2P^- + \alpha HP^{2-} + \alpha P^{3-} = 1 \quad (2-24)$$

3. 실험

3.1 시료와 시약

이 연구에서는 B.B(Seoul, Korea)사에서 제작한 면 100% 평직물(브로드: 138×82)을 30×30cm 크기로 준비하고, 상법에 따라 발호와 정련 및 표백하였다. 다음에 건조기에서 80℃로 90분 건조한 후 진공데시케이터로 옮겨 상온 보관하여 사용하였고, 이 직물의 일반적인 특성은 직물부게: 12.6g/m², 방추도(W+F): 202 등이다.

면 셀룰로오스의 에스테르 가교결합을 도입하기 위한 폴리카르복시산으로는 BTCA(1,2,3,4-butanetetracarboxylic acid): F.W. 234.16와 PTCA(1,2,3-propanetricarboxylic acid): 176.12를 사용하였으며, 인산염 촉매로는 phosphoric acid(H_3PO_4), sodium hypophosphite(NaH_2PO_2), monosodium phosphate(NaH_2PO_4), disodium phosphate(Na_2HPO_4), trisodium phosphate(Na_3PO_4), sodium hydroxide, hydrochloric acid, sodium dedecyl sulfate, Triton X-100 등의 모든 시약은 시판 특급품 및 1급품을 사용하였다.

3.2 PTCA와 BTCA의 가공재처리용 조제

3.2.1 Sodium hypophosphite의 pH별 가공재처리용 조제

각 가공재처리용의 BTCA(5.85%)와 PTCA(4.40%)농도는 0.25mole/l로 하였으며, 이때에 순수한 BTCA와 PTCA 수용액의 pH는 각각 1.97과 2.20이었다.

또한 Sodium hypophosphite 촉매와 함께 BTCA와 PTCA 수용액을 Table 1과 같이 A, B, C, D, E, F, G의 pH별로 조정하기 위하여 1.0M HCl과 1.0M NaOH를 사용하였다.

3.2.2 Phosphates의 pH별 가공재처리용 조제

각 가공재처리용의 pH값에 의존하는 인산염과 PTCA 및 BTCA 화학종들의 상대 농도를 결정하기 위하여 H_3PO_4 , NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , Na_3PO_4 등을 사용하여 pH값을 Table 1의 a, b, c, d, e, f로 정하였다.

특별히 b, c, d는 1.0M NaOH를 사용하여 pH를 조정하였다.

3.3 가공재용액 처리 및 큐어링

3.2의 조성방법으로 준비한 가공재용액을 사용하여 시료를 2dip-2nip 방법으로 패딩하고, wet pickup이 약 100~110% 되게 하였다.

패딩처리한 면직물은 핀텐더(Daiei Kagauseiki Seisakusho : FH-35, Japan)에서 85°C로 5분간 건조하고, 180°C에서 90초 동안 큐어링하였다.

큐어링이 끝난 시료는 50°C의 온수에서 20분 동안 저어 주면서 수세하였으며, 처리시료는 섬유에 미반응 상태로 잔존한 carboxyl기를 carboxylate로 치환시키기 위하여 0.1M의 NaOH용액에서 5분 동안 상온으로 처리하고, 수세하였다. 이 후에 시료는 85°C로 5분간 건조하여 진공데시케이터에 보관하였다.

3.4 방추도 및 수지 부가량(add-on) 측정

각각의 조건에서 처리한 시료의 구김회복성을 AATCC-66-1990법에 준하여, Monsanto형 시험기(Daiei Kagaku Seiki, Japan)로 측정하였으며, 면직물에 대한 PTCA와 BTCA 부가량은 무게 백분율로 계산하였다.

3.5 가공섬유의 표면적 측정

가공섬유 내외부의 표면적 변화를 규명하기 위한 방법으로 고체시료 표면적 측정에 이용하는 일반적 방법인 BET(Brunauer-Elmnett-Teller)법을 이용하였다.

이는 일명 질소흡착법이라고 하며, 흡착표면적은 식 3-1의 BET방정식을 사용하여 구한다.

$$\frac{1}{W[(P_o/P) - 1]} = \frac{1}{WmC} + \frac{C-1}{WmC} \left(\frac{P}{P_o} \right) \quad (3-1)$$

식 3-1에서 W는 상대압력 P_o 에서 흡착되는 기체의 양이며, Wm은 표면을 덮고 있는 단일층의 기체흡착량이다. C는 BET의 상수로서 첫번째 흡착층의

Table 1. Compositions of finishing solutions with the different phosphates and pH values

Symbol	Catalysts	pH		Symbol	Catalysts	pH	
		BTCA	PTCA			BTCA	PTCA
A	NaH_2PO_2	1.34	1.27	a	H_3PO_4	1.09	1.07
B	NaH_2PO_2	2.03	2.04	b	H_3PO_4	1.87	1.91
C	NaH_2PO_2	2.70	2.73	c	NaH_2PO_4	2.61	2.80
D	NaH_2PO_2	3.43	3.41	d	NaH_2PO_4	3.02	3.28
E	NaH_2PO_2	4.10	4.11	e	NaH_2PO_4	3.44	3.74
F	NaH_2PO_2	4.81	4.80	f	Na_2HPO_4	3.84	4.21
G	NaH_2PO_2	5.48	5.53	g	Na_3PO_4	4.94	5.50

흡착에너지와 관계가 있는 것으로서 이 값은 흡착체에 대한 흡착기체의 상호관계를 나타낸다. 이 연구에 사용한 기체 흡착 시스템으로는 QUANTACHROME AUTOSORB-1(Model-AS-1; Quantachrome co., U.S.A)을 사용하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 가공재처리욕에 존재하는 각 화학종의 상대농도

4.1.1 PTCA와 BTCA의 상대농도

pH에 따라서 가공재처리욕 내에 존재하는 PTCA와 BTCA 각 화학종의 상대농도를 Table 2의 해리상수¹⁹⁾와 식 2-1~2-24 등으로 계산하여 Table 3과 4를 얻었다.

Table 2. The pKa values of phosphoric, hypophosphorous acid, BTCA, and PTCA

pKa	Substance			
	H ₃ PO ₄	HPH ₂ O ₂	BTCA	PTCA
pKa ₁	2.15	1.23	3.43	3.67
pKa ₂	7.20	—	4.58	4.87
pKa ₃	12.38	—	5.85	6.38
pKa ₄	—	—	7.16	—

Table 3에서 pH에 의존하는 PTCA의 이온화율은 pH 2.80에서 비이온화 상태의 H₃P가 H₂P형으로 11.9% 이상이고, Table 4의 BTCA는 pH 2.70에서 H₃B형으로 15.7% 이상이다. pH 2.04~3.41영역에서 PTCA의 비이온화율은 97.7~64.6%이며, BTCA는 pH 2.03~3.44에서 96.2~47.7%이다.

4.1.2 인산염의 상대농도

3.2의 실험방법에 따라서 0.25M PTCA나 BTCA를 각각 0.30M 인산염과 함께 pH 1.07~5.50(Table 5)으로 조절하였다. 해리상수에 근거하여 식 2-1~2-14로 계산한 값을 Table 5에 나타냈다.

이는 가공재처리욕 중 pH에 따라서 서로 다르게 존재하는 인산족매의 이온화율을 계산한 것으로, PTCA와 BTCA수용액에 존재하는 H₃PO₄, H₂PO₄⁻,

HPO₄²⁻, PO₄³⁻의 상대농도이다.

pH 1.87에서부터 가공재처리욕 중에 H₂PO₄⁻이온이 34.5% 증가하기 시작하여 pH 3.28 이상에서는 약 90% 이상이 H₂PO₄⁻형으로 존재하는 것으로 계산되었으며, pH 4.21이 되면서 HPO₄²⁻형의 이온화 값도 얻어졌다.

Table 3. The relative concentration(α) of H₃P, H₂P²⁻, and P³⁻ according to the pH values

pH	Relative concentration			
	H ₃ P	α H ₂ P ⁻	α HP ²⁻	α P ³⁻
1.07	0.997	0.003	0.000	0.000
1.27	0.996	0.004	0.000	0.000
1.91	0.983	0.017	0.000	0.000
2.04	0.977	0.023	0.000	0.000
2.73	0.897	0.103	0.000	0.000
2.80	0.881	0.119	0.000	0.000
3.28	0.711	0.289	0.000	0.000
3.41	0.646	0.354	0.000	0.000
3.74	0.460	0.540	0.000	0.000
4.11	0.266	0.734	0.000	0.000
4.21	0.223	0.777	0.000	0.000
4.80	0.039	0.520	0.441	0.000
5.50	0.003	0.171	0.730	0.096
5.53	0.002	0.160	0.734	0.104

4.2 화학종의 상대농도에 따른 에스테르 반응의 유추

가공재처리욕 중에서 PTCA나 BTCA는 monosodium phosphate와 서로 상호작용한다. Table 5에 표시한 인산염의 상대농도를 살펴보면, 0.25M PTCA/0.30M NaH₂PO₄ 수용액에서 H₂PO₄⁻가 81.7%, H₃PO₄는 18.3%였으며, BTCA의 경우에는 H₂PO₄⁻가 74.3%, H₃PO₄는 25.7%였다.

BTCA(pKa₁=3.43)나 PTCA(pKa₁=3.67)는 H₂PO₄⁻(pKa=7.20)보다 강한 산이기 때문에, 이들 용리카르복시산 수용액 내에 NaH₂PO₄를 첨가하게 되면 NaH₂PO₄는 BTCA나 PTCA에 의하여 H₃PO₄로 전환될 것이다. 즉 PTCA나 BTCA는 양성자주체로,

Table 4. The relative concentration(α) of H, B, H₃B, H₂B²⁻, HB³⁻, and B⁴⁻ according to the pH values

pH	Relative concentration				
	α H ₃ B	α H ₂ B	α H ₂ B ²⁻	α HB ³⁻	α B ⁴⁻
1.09	0.995	0.005	0.000	0.000	0.000
1.34	0.992	0.008	0.000	0.000	0.000
1.87	0.973	0.027	0.000	0.000	0.000
2.03	0.962	0.038	0.000	0.000	0.000
2.61	0.867	0.131	0.002	0.000	0.000
2.70	0.841	0.157	0.002	0.000	0.000
3.02	0.714	0.278	0.008	0.000	0.000
3.43	0.483	0.483	0.034	0.000	0.000
3.44	0.477	0.488	0.035	0.000	0.000
3.84	0.248	0.636	0.116	0.000	0.000
4.10	0.138	0.644	0.214	0.004	0.000
4.81	0.014	0.345	0.587	0.054	0.000
4.94	0.009	0.277	0.636	0.078	0.000
5.48	0.000	0.080	0.642	0.272	0.006

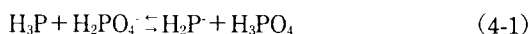
Table 5. The relative concentration(α) of H₃PO₄, H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻, and PO₄³⁻ in the PTCA or BTCA/catalyst solutions according to the pH values

Catalysts	pH	Relative concentration			
		α H ₃ PO ₄	α H ₂ PO ₄ ⁻	α HPO ₄ ²⁻	α PO ₄ ³⁻
H ₃ PO ₄ [*]	1.07	0.923	0.077	0.000	0.000
H ₃ PO ₄	1.09	0.920	0.080	0.000	0.000
H ₃ PO ₄	1.87	0.655	0.345	0.000	0.000
H ₃ PO ₄ [*]	1.91	0.635	0.365	0.000	0.000
NaH ₂ PO ₄	2.61	0.257	0.743	0.000	0.000
NaH ₂ PO ₄ [*]	2.80	0.183	0.817	0.000	0.000
NaH ₂ PO ₄	3.02	0.119	0.881	0.000	0.000
NaH ₂ PO ₄ [*]	3.28	0.069	0.931	0.000	0.000
NaH ₂ PO ₄	3.44	0.049	0.951	0.000	0.000
Na ₂ HPO ₄ [*]	3.74	0.025	0.975	0.000	0.000
NaH ₂ PO ₄	3.84	0.020	0.980	0.000	0.000
NaH ₂ PO ₄ [*]	4.21	0.009	0.990	0.001	0.000
Na ₃ PO ₄	4.94	0.002	0.993	0.005	0.000
Na ₃ PO ₄ [*]	5.50	0.000	0.980	0.020	0.000

*with the PTCA solution.

monosodium phosphate는 양성자받개로 작용한다.

H₂PO₄⁻가 BTCA와 PTCA에 의해서 H₃PO₄로 전환하는 화학방정식은 식4-1~4-2와 4-3~4-4이다.



$$K = \frac{[H_2P^-][H_3PO_4]}{[H_3P][H_2PO_4^-]} = \frac{K_{a1(H,P)}}{K_{a1(H,PO_4)}} \quad (4-2)$$



$$K = \frac{[H_3B^-][H_3PO_4]}{[H_3B][H_2PO_4^-]} = \frac{K_{a1(H,B)}}{K_{a1(H,PO_4)}} \quad (4-4)$$

PTCA나 BTCA는 H₂PO₄⁻보다 강산이므로 카르복시산과 면 셀룰로오스간의 에스테르화 반응에서 H₂PO₄⁻가 반응을 가속화 할 수 있는 양성자주게로 작용하는 것은 불가능하며, 오히려 H₂PO₄⁻는 카르복시산 수용액 내에서 양성자받개로 작용하여 부분적으로 인산으로 전환하여 존재할 것이다. 이와 같은 인산의 반응메커니즘은 Brown 등⁷⁾의 주장과 상반되는 것이며, 그들은 폴리카르복시산 가공제처리욕 내에서 인산염이 양성자주게로 작용하므로써 에스테르 반응이 활성화하도록 반응한다고 보고한 바 있다. 그러나 monosodium phosphate가 면 셀룰로오스의 에스테르화 반응활성제로 작용하기 보다는 가공제처리욕 내의 pH를 적정수준으로 유지시켜 줌으로서, PTCA와 BTCA의 carboxylate 형성을 억제시키는 완충작용으로 생각된다.

pH 4.21이상에서 HPO₄²⁻(pK_{a3}=12.38)는 PTCA나 BTCA보다 약산으로 존재하므로, 가공제처리욕에 공존하는 폴리카르복시산으로부터 강력하게 양성자를 받게 될 것이다. 해리상수에 의하면, 이때 PTCA욕에서 HPO₄²⁻가 H₂PO₄⁻로 99% 전환하고, BTCA의 경우는 98% 전환하는 것으로 계산된다.

다음은 PTCA(4-5)나 BTCA(4-6)가 HPO₄²⁻와 반응하는 화학방정식이다.

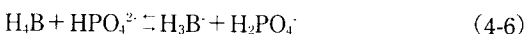
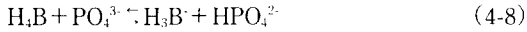
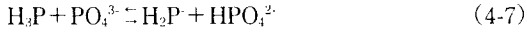


Table 5의 PTCA나 BTCA가 trisodium phosphate와 공존하는 가공제처리욕에서 각 화학종의 농도는 PTCA의 경우에 monosodium phosphate가 98%이고, BTCA는 99.3%이다. 그리고 disodium phosphate는 BTCA의 경우에 0.5%, PTCA의 경우 2%이다.

Na₃PO₄ (pKb=1.62)는 강염기이므로 가공재처리욕 중에서 PTCA나 BTCA는 식 4-7과 4-8과 같이 이온화할 것이다.



0.25M PTCA/0.3M Na₃PO₄이나 0.25M BTCA/0.3M Na₃PO₄의 가공재처리욕 중에서 존재하는 PO₄³⁻는 HPO₄²⁻로 반응하고, 이어서 식 4-5와 4-6처럼 HPO₄²⁻는 중화할 것이다.

가공재처리욕 중에서 인산염의 상대농도는 식 2-10~2-13에서 나타낸 바와 같이 가공재처리욕의 pH값에 의존하며, 폴리카르복시 산과 인산염의 농도에 따라 결정된다.

Table 5에서 PTCA 또는 BTCA와 함께 NaH₂PO₄, Na₂HPO₄, Na₃PO₄ 등이 혼합되어 있는 반응욕에서 주된 촉매의 화학종은 H₂PO₄⁻임을 알 수 있다. 각각의 인산염 촉매와 PTCA와 BTCA가공재처리욕에서 화학종의 농도와 종류는 pH값에 의존적이며, 3가지 인산염에 대한 촉매효과의 의존도를 비교해 보면, 가공재처리욕에 존재하는 인산염 종류보다는 pH조건에 따라 결정된다고 생각하며, pH조건에 영향을 미치는 것은 식 2-10~2-13과 2-19~2-23 등에서 보인 바와 같이 주로 인산염의 화학종의 차이와 농도에 따라서 결정되지만, BTCA나 PTCA에 농도에 의해서도 결정된다.

4.3 가공재처리욕의 pH영향에 따른 PTCA와 BTCA의 부가량

PTCA 또는 BTCA/면 셀룰로오스의 에스테르화 가공에서 가공 전과 후의 면직물 무게차이를 pH농도에 따라 알기쉽게 도시한 것이 Fig. 2이다. sodium hypophosphite 촉매와 함께 pH값에 따라 변하는 PTCA와 BTCA의 부가량을 살펴보면, pH 2.7~3.0 이상에서 폴리카르복시 산의 부가량은 감소하기 시작하여 pH가 증가할수록 작다.

Sodium hypophosphite (pKa=1.23)는 PTCA나 BTCA보다 강산이다. 따라서 Fig. 2의 결과에서 나타난 것과 같이, 가공재처리욕의 pH를 3.0이하로 유지한다면 양성자주체 산으로 작용하므로 carboxylate생성을 억제할 수 있으며, 열처리에 의한 고

리형 anhydride생성을 활성화하고, 면 셀룰로오스의 수산기의 에스테르화 반응을 효과적으로 유도할 수 있을 것으로 생각된다.

한편 인산과 monosodium phosphate를 비롯한 총 4종의 phosphate를 사용하여 pH값에 의존하는 PTCA와 BTCA의 부가량을 보면, pH값이 감소할수록 부가량은 증가하고, pH값이 증가함에 따라 감소함을 알 수 있다.

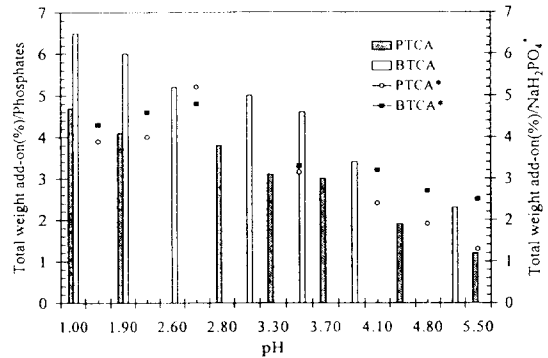


Fig. 2 Total weight add-on of cotton cellulose treated with PTCA or BTCA solutions on the different pH values.

이와 같은 결과는 Table 3과 4 그리고 5의 가공재처리욕에 존재하는 화학종의 상대농도와 밀접한 상호관계를 가졌으며, 이 중에서 Table 5의 H₂PO₄⁻ 상대농도와 부가량은 서로 반비례 관계를 보였다. 즉 H₂PO₄⁻는 PTCA나 BTCA의 이온화를 가속화 할 것이다. 이온화의 가속은 폴리카르복시산의 anhydride생성을 어렵게 하여, 면 셀룰로오스 에스테르화 반응을 할 수 없게 하므로, 이에 따라 상대적으로 폴리카르복시산의 부가량은 작아질 것이다.

결과적으로, 면 셀룰로오스의 에스테르화 반응에 의한 폴리카르복시산의 부가량은 가공재처리욕의 pH값에 의존하는 화학종의 상대농도에 따라서 각각 서로 다른 차이를 나타냄을 알 수 있다.

4.4 가공재처리욕의 pH영향에 따른 면 셀룰로오스의 방추도

Fig. 3은 각각의 인산염 촉매에서 pH별로 에스

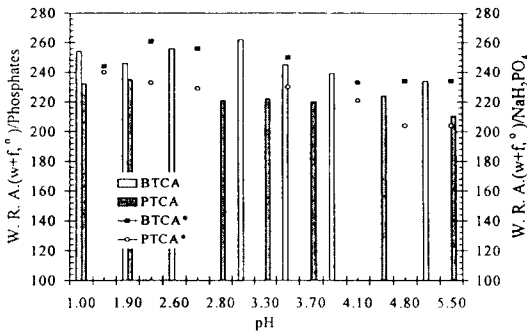


Fig. 3 Wrinkle recovery angle of cotton fabrics treated with PTCA or BTCA on the different pH values.

테르화 면직물의 방추도를 나타낸 것이다. 에스테르화 면직물의 구김회복성은 sodium hypophosphite 촉매에서 pH값에 따라 상이한 차이를 보이고 있다. 전체적으로 pH가 증가하면서 방추도는 작아지며, 가장 효과적인 방추도를 갖는 pH영역은 2~3.5 이하임을 알 수 있다. 이것은 폴리카르복시산에 의한 면 셀룰로오스의 에스테르 가교결합체가 산성영역에서 잘 형성하는 것을 의미하며, PTCA나 BTCA의 해리상수 [PTCA(pKa₁: 3.67), BTCA(pKa₁: 3.43)]와 긴밀한 상호관계를 갖고 있음을 알 수 있다.

그러므로 우수한 방추도를 갖는 면직물을 얻기 위해서는 가공재처리욕의 pH값을 폴리카르복시산의 1차 해리상수 수준으로 조절하는 것이 무엇보다 중요한 것으로 생각된다.

두 폴리카르복시산은 면 셀룰로오스에 대해서 각각 상이한 반응메커니즘으로 에스테르 반응을 하는 것으로 생각할 수 있는데, 전 논문에서 보고¹¹⁾한 바와 같이, PTCA는 분자당 3개의 카르복실기가 에스테르화를 주반응으로 한다는 것과 BTCA는 4개의 카르복실기에 의하여 에스테르 가교결합을 주반응으로 한다는 것으로, BTCA는 PTCA보다 우수한 방추도를 갖는 이유가 될 것으로 생각된다.

PTCA 가공직물의 에스테르화 모형은 전 부문¹¹⁾의 Fig.5(b)와 같이 생각되며, BTCA는 Fig. 6에 도시한 2좌석형의 모형들이 가능할 것이다.

한편, PTCA가 강산(pH 1.3)에서 비교적 우수한 방추도를 보인 결과는 Fig. 5(c)형의 에스테르 가교결합을 생각해 볼 수 있다.

에스테르화는 불균일계 반응으로 결정영역과 비결정영역에서 상이하게 나타날 것이므로 전반적으로 면직물의 기계적 물성이 다소 다를 것이다.

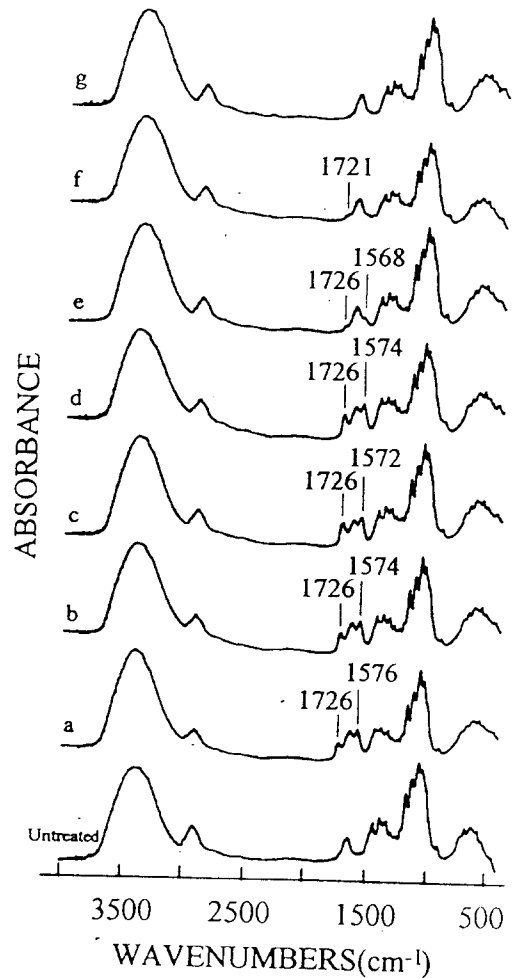


Fig. 4 IR spectra of the cotton treated with PTCA/phosphates on the different pH values : a)1.07, b)1.91, c) 2.80, d)3.28, e)3.74, f)4.21, g)5.50.

pH 1~4이내의 우수한 방추도는 폴리카르복시산의 해리상수와 밀접한 관계를 가졌으며, 특별히 NaH₂PO₄를 이용했을 때에 BTCA 처리직물은 가장 좋은 구김회복성을 나타냈고, Na₂HPO₄에서는 우수하였다. 사용한 촉매 중에서 가장 낮은 방추도를 갖는 것은 Na₃PO₄로 나타났다.

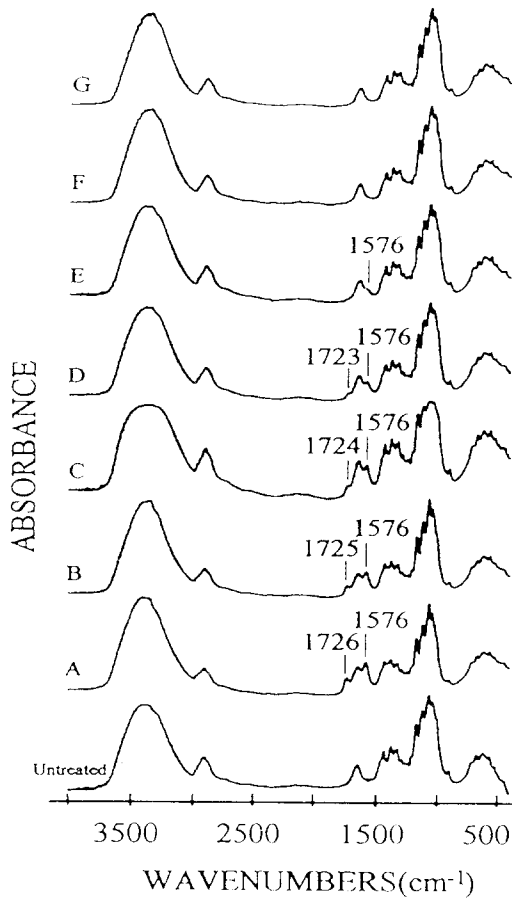


Fig. 5 IR spectra of the cotton treated with BTCA/NaH₂PO₄ on the different pH values : A) 1.34, B)2.03, C)2.70, D)3.43, E)4.10, F)4.81, G)5.48.

4.5 pH영향에 따른 에스테르 면 셀룰로오스의 FT-IR spectra

PTCA와 함께 NaH₂PO₄에서 7가지 pH 조건으로 처리한 면 셀룰로오스의 FT-IR spectra를 Fig. 4에 도시하였다. 3.3에서 논술한 바와 같이 가공제처리욕에서 180°C로 90초 동안 큐어링한 면직물은 0.1 M의 NaOH용액 안에서 5분동안 상온에서 수세하여 측정하였다. PTCA와 BTCA의 면 셀룰로오스와 에스테르 반응후에 직물에 잔존하는 3종의 카르복실은 에스테르와 카르복시 산 그리고 carboxylate 음이

온이다. Fig. 4에 도시한 IR spectra에서 carboxylic ester의 대표적 흡수영역^{12,13)}인 1700-1750cm⁻¹에서 카르복실기 stretching band(1726cm⁻¹)가 나타나 있으며, 에스테르 미반응 물질인 자유카르복실기는 1574cm⁻¹에서 carboxylate 흡수대로 확인할 수 있다.

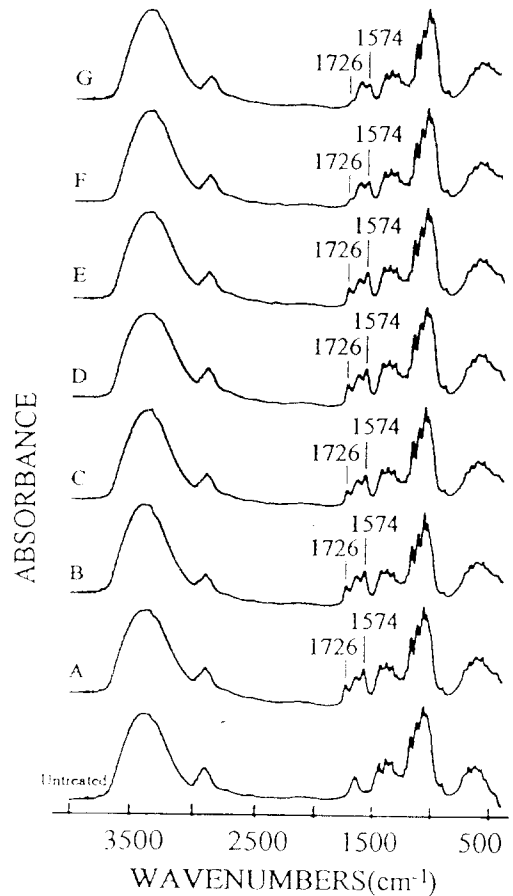


Fig. 6 IR spectra of the cotton treated with PTCA/NaH₂PO₄ on the different pH values : A)1.27, B)2.04, C)2.73, D)3.41, E)4.11, F) 4.80, G) 5.53.

1726cm⁻¹흡수대는 pH가 증가할수록 점점 그 피크가 작아져 있으며, pH 4.11 이상 되면서 급격하게 감소하였다.

1574cm⁻¹흡수대는 pH가 증가할수록 다소 감소하는 경향이 보이지만 1726cm⁻¹흡수대와 대비에서 반비례 관계를 나타내고 있다. 그리고 PTCA의 1726cm⁻¹ 흡수대의 세기와 방추도는 서로 상관성을 가졌다.

Fig. 5는 BTCA와 함께 NaH₂PO₄에서 7가지 pH 조건으로 처리한 면 셀룰로오스의 FT-IR spectra이다.

BTCA분자의 카르복실 카르보닐에 기인하는 카르보닐 흡수대가 1726~1723cm⁻¹와 carboxylate 카르보닐 흡수대가 1576cm⁻¹에서 나타나 있다.

pH가 증가할수록 1726~1723cm⁻¹의 에스테르 카르보닐 흡수대 피크는 작으며, pH 4.10 이상에서는 극히 작다.

1576cm⁻¹부근의 흡수대 피크도 pH에 반비례하고 있다.

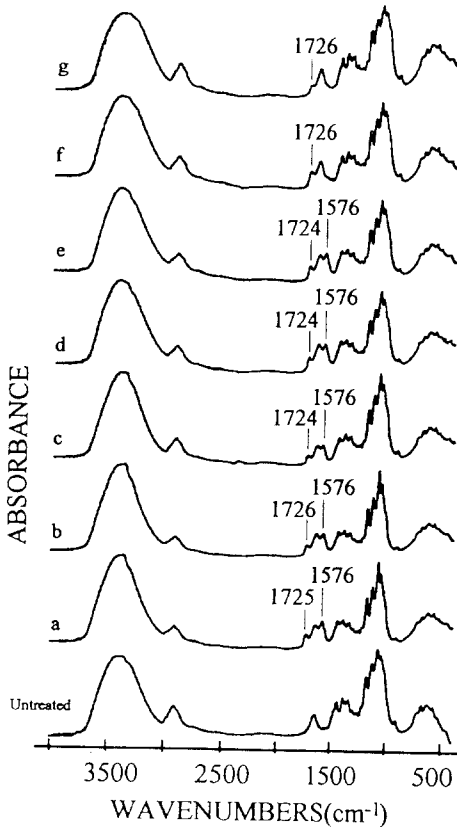


Fig. 7 IR spectra of the cotton treated with BTCA/phosphates on the different pH values : a)1.09, b)1.87, c)2.61, d) 3.02, e)3.44, f) 3.84, g)4.94.

Fig. 6과 7은 4종의 인산염과 함께 면섬유를 pH 별로 PTCA, BTCA로 처리하여 얻은 FT-IR spectra이다.

1726~1721cm⁻¹의 에스테르 카르보닐과 1576~1568cm⁻¹의 carboxylate 카르보닐 흡수대를 보이고 있으며, 두 피크는 pH가 증가하면서 감소하다가 pH 4.21 이상이 되면서 소멸함을 알 수 있다.

이상과 같은 결과는 1576~1568cm⁻¹ 흡수대에서 Yang의 보고¹⁴⁾와 차이를 보이고 있다. Yang은 BTCA를 이용한 에스테르 셀룰로오스에 관한 FT-IR spectra 분석에서 1574cm⁻¹피크가 pH 3.39에서 나타나기 시작하여 pH가 증가할수록 피크가 커지는 것으로 보고하고 있다. 그러나 1574cm⁻¹의 흡수대는 carboxylate carbonyl에 의해서 나타나는 것으로, carboxylate carbonyl은 수용액 중에서 음이온으로 존재하기 때문에, 미반응 물질로 직물 중에 남게 되는 carboxylate 음이온이 대부분 수세과정에서 알칼리에 의하여 염으로 변하여 제거될 것이다. 그러므로 1574cm⁻¹부근의 흡수대는 가공후 직물의 수세정도에 의존하는 것으로 생각된다. 특히 강산에서 큐어링하는 면직물은 carboxylate 음이온이 셀룰로오스 분자쇄와 착화합물을 형성하거나, 액중의 양이온과 염을 형성하여 가공 후 섬유 중에 남는 것으로 생각된다.

4.6 가교결합에 따른 카르보닐 흡수대 비율과 섬유표면적 변화

면섬유는 여러가지 화학가공에 따라 섬유내부의 pore의 크기가 각각 달라지며, 이 pore크기 변화에 관해서 많은 연구^{15~18)}가 되고 있다. Fig. 8은 에스테르 면섬유의 내부 표면적변화와 에스테르 카르보닐과 카르보닐 흡수대 피크비율(ester/carboxylate)의 상관관계를 도시하였다.

섬유내부 표면적변화는 NaH₂PO₄촉매에서 pH별로 면과 PTCA나 BTCA를 가교반응 시킨 후에 얻은 시료를 질소 흡착시켜서 얻은 결과로서 PTCA와 BTCA 각각 pH가 감소함에 따라서 섬유표면적은 점차 증가하고 있다. BTCA에서는 최고표면적이

pH 2에서, PTCA에서는 pH 1.3에서 나타나 있다.

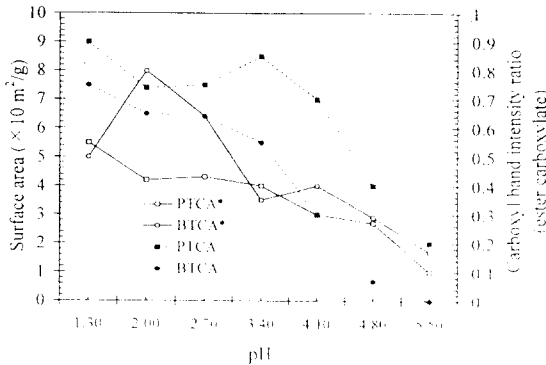


Fig. 8 Surface area of fiber and carbonyl band intensity ratio(ester/carboxylate) for the cotton treated with PTCA or BTCA/ NaH_2PO_4 on the different pH values.

면 셀룰로오스 분자쇄 벽과 벽사이에 자인적으로 존재하는 수많은 공간들은 PTCA와 BTCA의 분자간 가교결합으로 보다 작은 공간으로 나누어지면서 섬유표면적이 증가할 것이다.

다시 말해서 가교결합을 통하여 면섬유는 기존의 셀룰로오스벽 적층구조에 더 많고, 작은 공간들을 새롭게 형성하므로써 섬유내부의 흡착표면적은 증가할 것 이므로 가교결합이 가장 잘 이루어지는 pH 1~3에서 흡착표면적도 큰 것으로 나타나 있다. 이는 Bertoniere 등^{10)의 실험 데이터 결과와 동일한 것으로 그들은 촉매의 산도가 높을수록 면섬유 내부의 pore크기가 점점 작아진다고 보고하였다.}

따라서 FT-IR spectra에서 나타난 ester/carboxylate 피크의 상대비는 섬유표면적과 비례관계를 나타내고 있으며, 이는 섬유의 표면적 변화가 면섬유의 에스테르화와 서로 함수관계에 있음을 증명하고 있다.

한편 Fig. 9는 4종의 인산염을 촉매로 하여 PTCA와 BTCA로 처리된 면셀룰로오스 ester/carboxylate 피크의 상대비이다. PTCA는 pH 1.07~3.74에서, BTCA는 pH 1.09~3.44에서 에스테르화 비율이 높다.

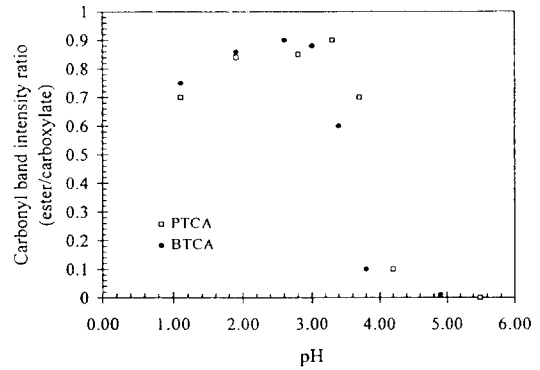


Fig. 9 Carbonyl band intensity ratio(ester/carboxylate) for the cotton treated with PTCA or BTCA/phosphate solutions on the different pH values.

5. 결 론

가공제처리용 중에 존재하는 각 화학종들의 상대 농도를 해리상수로 계산하고, 인산촉매를 기준으로 가교반응을 유도하여 pH값에 따른 폴리카복시산과 면의 에스테르화 반응에 관한 결론은 다음과 같다.

1. 가공제처리용에 존재하는 화학종의 상대농도는 pH에 의존하고, 카복시산과 인산염의 농도에 따라 결정되며, 가교효과는 촉매의 종류보다는 pH조건에 따라 결정된다.
2. PTCA와 BTCA는 H_2PO_4 보다 강한 산이므로 카복시산과 면 셀룰로오스간의 에스테르화 반응에서 H_2PO_4 가 반응을 가속화할 수 있는 양성자주체로 작용하기보다는 H_2PO_4 는 카복시산 수용액 내에서 양성자받체로 작용하여 부분적으로 인산으로 전환하여 존재한다.
3. PTCA와 BTCA에 의한 에스테르화 면직물의 가장 효과적인 방추도를 갖는 pH영역은 2~3.5이다.
4. PTCA와 BTCA는 pH가 감소함에 따라서 섬유표면적은 점차 증가하고, BTCA는 최고 표면적이 pH 2, PTCA는 pH 1.3일 때 가장 크다.

참 고 문 헌

1. B. A. K. Andrews, C. M. Welch, and B. J. Trask-Morrell, *Am. Dyest. Rep.*, **78**, 15 (1989).
2. C. M. Welch, and B. A. K. Andrews, *Text. Chem. Color.*, **21** (2), 13 (1989).
3. D. L. Brotherton, K. W. Fung, and A. L. Anderson, "Book of Papers, 1989 AATCC International Conference", American Association of Textile Chemists and Colorists, Research Triangle Park, NC, p170-175 (1989).
4. B. A. Kottes, C. M. Welch, and B. J. Trask-Morrell, *Am. Dyest. Rep.*, **78**(6), 15 (1989).
5. B. A. Kottes Andrews, *Textile Chem. Color*, **22** (9), 65 (1990).
6. B. A. Kottes Andrews, and B. J. Track-Morrell, *Am. Dyest. Rep.* **80**(7), 26 (1991).
7. R. O. Brown, and C. Tomasino, "Book of Papers, 1991 AATCC International Conference", American Association of Textile Chemists and Colorists, Research Triangle Park, NC, p168-185 (1991).
8. B. J. Trask-Morrell, and B. A. Kottes Andrews, *Textile Res. J.* **62**, 144 (1992).
9. L. G. Hargis, "Analytical Chemistry, Principles and Technique", sch. 6, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 145 (1988).
10. J. A. Dean, "Lange's Handbook of Chemistry", 13th ed., Mc -Graw- Hill, NY, 5-15, 16, 26, 54 (1985).
11. C. M. Lee and C. H. Choi, "A Study on the Durable Press Finishing of Cotton Fiber Treated with Polycarboxylic Acid", *J. Korean. Soc. Dyers Finishers*, (in preparation), (1997).
12. S. P. Rowland, C. M. Welch, M. A. F. Brannan and D. M. Gallagher, *Textile Res. J.* **37**, 933 (1967).
13. H. M. Choi, *Textile Res. J.* **62**, 614 (1992).
14. C. Q. Yang, *Textile Res. J.* **61**(5), 300 (1991).
15. N. R. Bertoniere, and W. D. King, *Textile Res. J.* **62**(6), 349 (1992).
16. S. P. Rowland, C. P. Wade, and N. R. Bertoniere, *J. Appl. Polym. Sci.* **29**, 3349 (1984).
17. F. A. Blouin, L. F. Martin, and S. P. Rowland, *Textile Res. J.* **40**, 959 (1970).
18. C. M. Welch, *Textile Chem. Color.* **22**, 13 (1990).
19. N. R. Bertoniere, and W. D. King, *Textile Res. J.* **59**, 114 (1989).
20. N. R. Bertoniere, and W. D. King, *Textile Res. J.* **60**, 606 (1990).
21. N. R. Bertoniere, W. D. King, and S. P. Rowland, *J. Appl. Polym. Sci.* **31**, 2769 (1986).