

단신(Notes)

열분해-GC에 의한 면/폴리에스터 혼방 직물의 분석

조미숙 · 김명덕* · 박성우* · 윤기준 · 남재도 · 이종훈 · 이영관[†]
성균관대학교 응용화학부, *국립과학수사연구소 법과학부 화학분석과
(2002년 9월 7일 접수, 2003년 3월 14일 채택)

Analysis of Cotton/Polyester Fabrics using Pyrolysis Gas Chromatography

Mi Suk Cho, Mung-Duck Kim*, Sungwoo Park*, Ki June Yoon,
Jae Do Nam, Jong Hoon Lee, and Youngkwan Lee[†]

Division of Applied Chemistry and Chemical Engineering,
Sung Kyun Kwan University, Suwon 440-746, Korea
Chemical Analysis Division of Forensic Science Dept., The National Institute of
Scientific Investigation, Seoul 158-707, Korea
[†]e-mail: yklee@skku.ac.kr

(Received September 7, 2002; accepted March 14, 2003)

초록 : 열분해 기체 크로마토그래피 (Py-GC)를 이용하여 섬유의 동일성과 함량을 조사하였다. 면사, 폴리에스터, 면과 폴리에스터 혼방사를 Py-GC를 이용하여 그 성분과 함량을 조사하였다. 면과 폴리에스터 성분은 각각의 특성 피크를 나타내었으며, 특성 피크의 면적은 각 성분의 함량이 증가함에 따라 비례적으로 증가함을 알 수 있었다. 또한 폴리에스터의 경우에 열분해로부터 생성되는 화합물의 성분을 질량 분광법을 이용하여 테레프탈산, 벤조산, 비닐 벤조산임을 확인할 수 있었으며, 이를 바탕으로 미지의 시료에 포함되어 있는 면과 폴리에스터의 함량을 정량 분석할 수 있었다.

ABSTRACT : A pyrolysis gas-chromatographic method (Py-GC) was utilized for the identification as well as the content measurement of textile materials. Py-GC was applied to natural cotton fiber, synthetic polyester fiber, and their blended fabrics. The characteristic peaks originated from thermally decomposed products were observed, and the area of peak increased with the content of polyester. The products of pyrolyzed polyester were identified as benzoic acid terephthalic acid, and vinyl benzoic acid, which were characterized by mass spectrometry. This analytic method offered a quantitative means to identify the content of cotton and polyester.

Keywords : pyrolysis GC, polyester, cotton, mass spectrometry.

1. 서론

섬유의 성분 분석을 통한 동일성 규명은 각종 사건·사고시 용의자의 의류, 사건현장, 피해자의 손톱 등에 부착된 섬유를, 용의차량에 부착된 섬유 등을 비교 분석하여 사건해결에 결정적인 단서를 제공함으로써 각종 범죄 중 강도, 강간, 절도, 폭행, 사체유기, 교통사고 등의 사건을 해결하는데 법과학적 측면에서 매우 중요하다.^{1,2} 기존의 섬유에 대한 분석은 현미경에 의한 형태학

적 분석, 연소시험법, 용해도시험법, 착색시험법, 비중법 등의 섬유감별법과 기기분석법 중 FT-IR에 의한 성분확인법 등에 의해 분석이 진행되어왔고, 혼용을 또한 용해법, 비중법 등에 의해 함량이 진행되어져 왔다. 그러나 특히 혼방섬유의 경우 단일섬유와는 달리 혼방 제조방법에 따라 그 형태가 다양하고, 사건현장에서 수거되는 증거물이 미량인 경우 기존의 여러 가지 분석법 (직조형태, 번수, 밀도, 중량, 혼용율 등)에 의한 섬유의 동일성 규명이 불가능할 뿐만 아니라 혼용률의 경우 기존 분석

법인 용해법, 비중법 등에 의한 함량분석도 불가능하다. 현미경상으로도 섬유유 단면인 경우에는 면과 폴리에스터의 성분이 구별 가능하나, 측면인 경우에는 색상이 밝은 경우에는 구별이 가능하였으나, 색상이 진한 경우에는 구분하는 데 어려움이 있다. 미량시료에 대한 분석이 어느 정도 가능한 FT-IR 분석법의 경우도 혼방섬유의 세부성분확인 및 함량에 의한 동일성 규명이 난해한 경우가 많았으므로 이를 보완할 시험법 정립 등이 절실히 요구되고 있는 실정이다.³

그러므로 본 연구에서는 기존의 기기분석법으로는 구분이 어려운 혼방섬유 시료에 대해 새로운 방법을 이용한 분석을 시도하였다. 현미경으로는 섬유유 구분이 난해한 미량섬유에 대해 FT-IR, 열분해-GC 등의 기기에 의한 분석을 시행하여 분석자료를 종합하였고,^{4,7} 또한 혼방섬유의 경우 기존 혼용률 시험법인 용해법과 비중법 등으로는 불가능한 미량시료에 대해 혼방섬유의 시료중 기본적으로면서도 많은 비중을 차지하고 있는 천연섬유 가운데 면을, 합성섬유는 폴리에스터 섬유를 택하여 각각 또는 면과 폴리에스터 혼방사를 Py-GC를 이용하여 성분과 혼방율분석을 처음 시도하였다. 지금까지 문헌상에서는 미량의 단일섬유, 예를 들어 견, 모 등의 성분 분석과 확인을 하고자 Py-GC법을 이용한 경우는 보고가 되었다.⁸⁻¹¹ Py-GC에서 얻은 면/폴리에스터의 특성 피이크들 중 주요한 피이크들의 성분이 무엇인지를 질량 분광법으로 확인하였다. 이를 바탕으로 미지의 시료에 포괄되어 있는 면과 폴리에스터의 함량을 정량 분석하였으며, 이와 같은 방법을 이용하여 실제시료의 정확한 성분과 함량을 분석할 수 있는 기법을 제시하고자 하였다.

2. 실험

표준시료의 조제. 표준시료로는 면의 경우 (주)충남방직에서 제조된 색상이 부여되지 않는 무지 면방직사(30S)를 사용하였으며, 폴리에스터의 경우 (주)삼양사에서 제조된 무지 polyethylene terephthalate (PET) 필라멘트사(40D/12)를 사용하였고, 함량을 위한 혼방섬유는 면/폴리에스터 비율을 80/20, 60/40, 40/60 및 20/80으로 중량단위 비율로 혼용하여 제조하였으며, 함량시험의 검증을 위해 시중에서 유통되고 있는 면과 폴리에스터 혼방섬유 중 가장 흔히 혼용하고 있는 면 35%, 폴리에스터 75%의 함량표시가 기재되어 있는 제조형태가 유사한 4개를 임의로 선정하여 시료로 사용하였다.

분석기기. 미국 Nicolet사 510 P 모델인 Microscope FT-IR을 사용하였고, 특성 피이크 확인 및 함량을 위하여 Py-GC와 MS는 일본제품인, Japan Analytical Industry,

Table 1. Py-GC and GC-MS Conditions

Pyrolyzer	
Instrument	Japan analytical industry Curie point Model JHP-3
Pyrolysis	590 °C; 5 s
Oven temperature	50 °C
Pipe temperature	250 °C
GC	
Instrument	Japan analytical industry Curie point Model JHP-3
Detector	FID
Column	J&W DB-5(0.25 mm i.d. × 30 m), film thickness 0.25 μm
Column temperature	50 °C(8 min)-250 °C(12 min),(10 °C/min)
Injection temperature	250 °C
Detector temperature	250 °C
Carrier gas	Helium, flow rate 1.0 mL/min, split 1/100
Make up gas	Helium, flow rate 40 mL/min
GC-MS	
Instrument	HP-5972
Column	J&W DB-5(0.25 mm i.d. × 30 m), film thickness 0.25 μm
Column temperature	50 °C(8 min)-250 °C(15 min),(10 °C/min)
Injection temperature	250 °C
Ion source energy	70 eV
Carrier gas	Helium, flow rate 1.0 mL/min, split 1/100
Make up gas	Helium, flow rate 40 mL/min

Curie point model JHP-3형을 사용하였다. 분석기기의 조건은 Table 1과 같다. Py-GC 스펙트럼에 나타나는 각각 피이크들의 전체면적을 구하여 피이크의 개수로 나누어서 면적비율을 구하였고, 상대적인 비교를 위하여 폴리에스터의 특성 피이크 중에 하나인 머무름 시간 24분대의 테레프탈산을 상대로 면적비를 다시 구하였다.

시험방법. 먼저 불순물을 제거하기 위하여 시료시험관을 알콜 램프 또는 토치 램프 등을 이용하여 정련한 다음, 시료 0.1~0.2 g을 면섬유의 셀룰로오스의 분해시 특성 피이크가 가장 잘 나타나는 590 °C용 pyrofoil에 불순물이 혼입되지 않게 잘 싸서 시료시험관에 넣고 분석을 하였으며, 함량은 전자저울을 사용하여 소숫점 이하 3 자리까지 측정하여 사용하였다. 면섬유의 경우에는 590 °C보다 낮은 온도 440 °C인 경우에는 피이크의 수만 많을 뿐 특성을 찾기 어렵고, 높은 온도 670 °C인 경우에는 면의 특성 피이크가 나타나지 않았다.

3. 결과 및 토론

혼방섬유의 성분분석을 위해서 기존 기기분석법인 Microscope FT-IR분석을 수행하였다. 100% 면, 100% 폴

리에스터, 면 90%-폴리에스터 10% 그리고 면 35%와 폴리에스터 65%의 혼방에 대한 각각의 FT-IR 스펙트럼을 얻었는데, 100% 면의 경우에는 면의 주성분인 셀룰로오즈로부터 기인하는 3600 cm^{-1} 에서 OH의 특성 피

이크가 강하게 나타나고, 100% 폴리에스터의 경우에는 1709 cm^{-1} 및 $1300\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 COOH의 특성 피이크가 강하게 나타나고 있음을 볼 수 있다. 단일섬유의 경우 그 구분이 가능하였으나, 혼방섬유의 경우 그 함량에 따라 구분이 매우 어렵다는 것을 알 수 있었다. 또한 혼용율이 적은 경우에는 특히 구분이 잘 안되었다.

Py-GC에 의한 단일섬유 각각의 스펙트럼과 이들이 혼방되었을 경우의 스펙트럼을 Figure 1에 나타내었다. 이 그림에서 보는 바와 같이 면 100%의 경우에는 3분대에서만 뚜렷하게 구별되는 특성 피이크가 나타나고, 폴리에스터 100%의 경우에는 17분대, 24분대, 31분대 등의 특성 피이크가 나타남을 알 수 있었다. Py-GC에 의하여 얻은 스펙트럼에서 보듯이 면과 폴리에스터의 특성 피이크는 겹치지 않고 그 특성이 구별이 잘 되었다. 또한 면과 폴리에스터의 혼방섬유 중 폴리에스터/면 비율이 20/80, 40/60, 60/40, 80/20에 대한 함량을 측정된 결과에 대한 비교를 하였는데, 이들의 혼방섬유에서 각각의 특성 피이크들이 겹치지 않고 그대로 잘 나타나 면과 폴리에스터의 혼방섬유에 대한 구분을 할 수가 있었다. 폴리에스터의 함량이 증가함에 따라 폴리에스터의 특성 피이크인 17분대의 피이크의 면적이 증가함을 볼 수 있다. Figure 2에서 면과 폴리에스터의 혼합비율에 따른 특성 피이크의 면적에 대한 결과 검량선이 직선 ($r^2=0.9921$)을 나타내었다. 또한 시중에 유통되고 있는 면과 폴리에스터 혼방섬유 중 가장 흔히 사용되고 있는 면 35%, 폴리에스터 65%의 함량표시가 기재되어 있는 제조형태가 유사한 4개 시료를 열분해 후 GC로 분석한 결과 폴리에스터의 함량을 측정된 결과 약간의 차이는 있었으나, 대체로 폴리에스터의 특성 피이크인 17분대의 피이크의 면적이 유사하게 관찰되었으며 이를

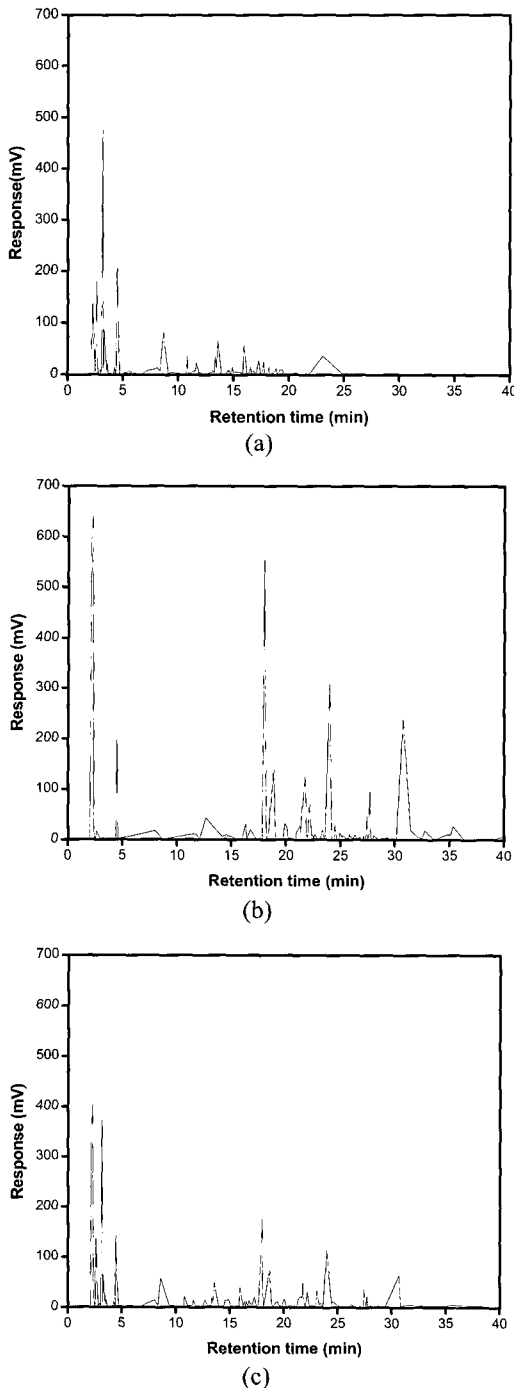


Figure 1. Pyrograms for cotton, polyester and mixture of cotton and polyester. (a) cotton 100%, (b) polyester 100%, and (c) mixture of cotton and polyester.

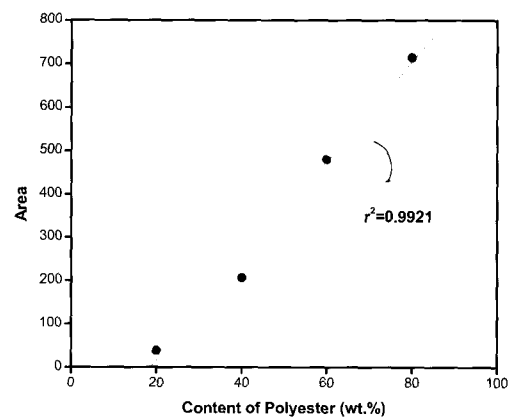


Figure 2. Plot of relative area vs. content of polyester at peak of vinyl benzoic acid.

Table 2. Area of characteristic peak of vinyl benzoic acid in different mixture of cotton and polyester in the commercial textile

sample no.	cotton:polyester (wt%)	relative area of peak
1	36:64	521.991
2	35:65	531.761
3	34:66	544.127
4	33:67	553.165

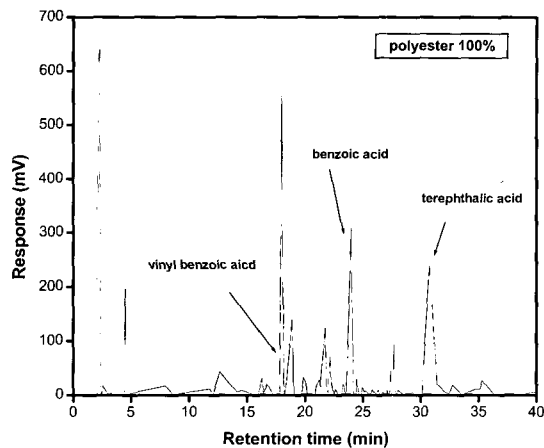


Figure 3. Characteristic peaks of polyester by pyrolysis-GC/MS.

Table 2에 나타내었다.

Py-GC 및 GC/MS를 이용하여 폴리에스터 100%의 섬유에 대한 Py-GC 분석을 통하여 얻어진 특성 피이크에 대한 GC/MS 분석을 행하여 각각의 성분을 확인한 결과 17분대에서 비닐 벤조산, 24분대에서 벤조산, 31분대에서 테레프탈산 등의 특성 피이크가 나타남을 알 수 있었다 (Figure 3 참조). 이로부터 폴리에스터의 열분해로부터 생성되는 화합물은 이와 같은 세개의 주성분으로 이루어져 있음을 알 수 있었다. 이와는 다르게 면의 경우

는 Figure 2의 (a)에서 보듯이 3분대에서만 다른 것과 뚜렷하게 구별되는 피이크가 있고, 그 외에는 작은 피이크들이 서로 구별이 잘 되지 않았다. 따라서 질량 분광 분석법으로도 그 성분을 확인하는 데 어려움이 있었다.

4. 결론

이상과 같은 시험결과 기존의 시험법인 FT-IR, Py-GC 및 Py-GC/MS를 사용하여 단계적이고 세분화된 분석 및 함량시험을 시행하여 직선성의 검량선을 얻었고 ($r^2 = 0.9921$), 이들을 활용함으로써 섬유에 대한 동일성을 규명하는데 진일보하는 계기가 되었으며, FT-IR에 의한 분석법 등으로는 구분이 난해한 혼방섬유 중의 면과 폴리에스터 혼방섬유의 확인이 가능하였고, 이들의 특성 피이크를 확인하여 함량에 따라 구분하고 이를 검증함으로써 미량인 혼방섬유 함량은 물론 기존의 함량법에 비해 보다 신속하게 섬유의 동일성 여부를 규명할 수가 있었다

References

1. M. C. Grieve, *J. Forensic Sci.*, **28**, 877 (1983).
2. R. R. Bresee, *J. Forensic Sci.*, **32**, 510 (1987).
3. H. Ebara, *Japanese Sciences Economy Reports*, **27**, 79 (1974).
4. A. Ohnishi, K. Kato, and E. Takaki, *Polymer J.*, **7**, 431 (1975).
5. S. Tsuge and H. Matsubara, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **8**, 49 (1985).
6. S. J. Exans, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **55**, 13 (2000).
7. Y. Takekoshi, *J. Toxicol Environ. Health*, **39**, 230 (1993).
8. Y. Takekoshi, *J. Toxicol Environ. Health*, **40**, 55 (1994).
9. N. Kerr, *Mat. Res. Symp. Proc.*, **352**, 233 (1995).
10. Y. Takekoshi, *Forensic Sci. Int.*, **87**, 85 (1997).
11. S. Villar-Rodil, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **58-59**, 105 (2001).