

활성화 폴리에틸렌 / 왁스 / 아크릴 공중합체의 블렌드에 의한 내구유연발수제의 제조에 관한 연구(Ⅱ) —면직물에의 발수가공—

김성계 · 신재현 · 박홍수

명지대학교 공과대학 화학공학과

Preparation of Durable Softening Water Repellents by Blends of Activated Polyethylene / Wax / Acrylic Copolymer(Ⅱ)

—Water-Repellent Finish of Cotton Fabrics—

Kim, Sung-Gea · Shin, Jae-Hyun · Park, Hong-Soo

Dept. of Chemical Engineering, Myong Ji University, Yongin, Korea

(Received July, 28, 1996)

ABSTRACT

The procedure to prepare an acrylic emulsion water repellents by blending of arcylic copolymer, activated polyethylene, wax, and emulsifiers was published in the previous paper. After the treatment of the prepared water repellents on a cotten fabrics with and without textile finishing resin, washability, contact angle, tearing strength, and crease recovery were tested. As th result, there were remarkable improvements in physical properties. Proper curing temperature of the synthesized water repellents impellents was 150°C : proper using concentration was 5wt% ; sodium acetate was the best catalyst for water repellents among the used, and proper concentration was 1.0wt%.

I. 서 론

내구유연발수제는 내구성과 유연성을 동시에 부여하는 발수제인데, 그의 주성분을 살펴보면 과거에는 주로 제4급 암모늄 형태의 계면활성제 성분으로 이루 어졌다. 즉 Velan 및 Zelan법¹⁾을 위시하여 Permel 법²⁾, Persistol법³⁾, Quilon형⁴⁾ 및 알킬이미다졸린형⁵⁾ 등이 주목을 받아왔다.

그러나 최근에는 황변현상이 거의 없고, 염색물의 마찰견뢰도를 저하시키지도 않고 특히 발수가공을 쉽

유가공용 수지와의 일욕법으로 처리시에 수지와의 상용성이 좋은 고분자형 계면활성제, 즉 제4급 암모늄의 폴리머 형태의 발수제가 많이 등장하고 있는데, 이들 중에서도 아크릴계의 발수제^{6, 7)}가 선호도가 높은 실정이다.

한편 면직물용 내구유연발수제의 제조 사례를 보면 Smith 등⁸⁾은 mono-alkyl tin 화합물 면직물에 발수가공하였고, Ruppenicker 등⁹⁾은 플루오르계 발수제를 면직물 또는 면 / 나일론 혼방직물에 처리하여 발수 효과를 비교 · 검토한 바 있다.

저자들은 제1보¹⁰⁾에서 아크릴 공중합체, 활성화 폴

리에틸렌, 왁스 및 왁스용 유화제 등을 블렌드하여 아크릴계 유화형 발수제를 제조하여 발수효과가 상당히 있음을 간단히 밝힌 바 있다.

본 연구에서는 제1보에서 제조한 발수제를 면직물에 단독 또는 수지병용으로 처리하고 물성을 상세히 조사하여 이들 내구유연발수제의 면직물에의 응용 가능성을 타진하는데 목적을 두었다.

물성조사로는 발수도, 접촉각, 인열강도 및 방추도를 측정하고 적정 열경화온도, 적정 사용온도 및 발수도에 미치는 촉매의 영향 등을 비교·검토하였다. 또한 내세탁성 시험을 통하여 제조된 발수제가 내구성을 갖는 발수제임을 입증하는데도 중점을 두었다.

II. 재료 및 방법

1. 시약

아세트산나트륨과 황산암모늄은 Junsei Chemical사제, 염화암모늄은 Sigma Chemical사제 및 탄산수소나트륨은 Tokyo Kasei Kogyo사제의 1급시약을 그대로 사용하였다.

발수가공시 일욕법에서 함께 많이 사용하는 섬유가공용 수지로서는 Dainippon Ink사제의 Permafresh LK-S(LKS)[글리옥살계, base resin], Beckamine MA-N(MAN)[멜라민계, control resin] 및 수지용 촉매로서 Catalyst F[금속염계]를, 이와는 별도로 Sumitomo Kagaku사의 Sumitex Resin M-3(M-3)[멜라민계, control resin]와 수지용 촉매로서 Sumitex Accelerator ACX(ACX)[아민염계]도 각각 사용하였다.

2. 발수제의 제조

500mL의 4구 플라스크에 파라핀 50g과 micro-crystalline wax 5g을 넣고 유화제인 polyoxyethylene(8) octyl ether(POE-8) 2.5g, polyoxyethylene(2) octadecyl amine(POA-2) 3.0g 및 polyethylene glycol-40 tall oil ester(PTO) 0.5g을 취하여 60°C에서 완전 용융시킨 다음 양이온화 poly(octadecyl methacrylate-co-2-diethylaminoethyl methacrylate)(PODC)¹⁰⁾ 70g과 활성화 폴리에틸렌(APE) 7g을 가하고 80°C로 가온하여 용융시킨 후

80°C의 온수 160mL를 맹렬히 교반하면서 1시간 동안 서서히 가해서 검토 1.7~3.8cP(30wt% 수용액상에서)의 균일한 유백색 점조액상 발수제 PODCW를 얻었다.

3. 시료의 처리조건 및 측정기기

시료는 정련 표백된 100% 면직물(번수 30Ne×36Ne)로서 발수제를 처리하는 조건은 다음과 같다. 우선 30°C의 처리욕조에서 1dip, 1nip padder로 2회 padding하여 2분간 침적시킨 후 wet pick-up은 80%로 하였다. 이를 처리시료는 순환건조기(Lewis사제, 열풍식)로서 100°C에서 5분간 예비건조하고 다시 Flat Bed Press(Toyo Seiki Seisakusho제)를 사용하여 열경화시켜 물성측정용 시료로 사용하였다.

발수가공된 시료의 발수도 측정은 AATCC spray 법(KS K 0590)에 따라서 행하였으며, 세탁시험(KS M 8267)은 S.J.K.Laundry Tester(Showa Juki사제)를 사용하여 AOS계, 생분해성 세제 2g/L의 세제 액에서 액량비 30:1로 40°C에서 10분간 세탁하였다.

한편 인열강도(KS K 0535)와 방추도(KS K 0550)는 Daiei Kagaku Seiki사의 Elemendorf Textile Tearing Tester와 Crease Recovery Tester로서 각각 측정하였으며, 접촉각 측정은 발수제가 처리된 면직물 표면의 5mm 높이에서 마이크로 주사기로 0.2cc의 물방울을 떨어뜨려 이때 생기는 물/직물의 접촉각을 Erma Contact Angle Meter G-1(Goniometer 형)으로 상온에서 좌우 5회 측정하여 그 평균값을 구하였다.

4. 적정 열경화 온도 시험

제조된 발수제의 적정 열경화 온도를 알아보기 위하여 시료에 발수제 단독 및 수지병용으로 II.3과 같은 조건으로 처리하고, 각각의 시료는 100~180°C까지 온도를 변화시키면서 열경화하여 발수도를 측정하였다.

단독처리시에는 각종 발수제 5g과 발수제용 촉매로서 아세트산나트륨 1g 및 물 94mL를 혼합하여 발수제 처리용액을 만들었으며, 수지병용처리시에는 발수제 5g과 아세트산나트륨 1g 이외에 수지로서 LKS 8g과 MAN 1g 및 수지용 촉매로서 Catalyst F 2g을 물 83mL와 혼합하여 시료의 발수제 처리용액을 제조하

였다.

5. 적정 농도 시험

각종 발수제를 1, 3, 5, 7g 씩, 또한 아세트산나트륨은 0.2, 0.6, 1.0, 1.4g 씩 변화시키면서 취하고 여기에 전체용액이 100g이 되도록 물을 가하였다. 이들 용액은 각각 실험 II.3과 같은 방법으로 시료에 처리한 후 150°C에서 5분간 열경화하여 발수도를 측정하고, 세탁후의 발수도도 측정하여 적정 사용농도를 구하였다.

6. 내세탁성 시험

발수제 3종류를 택하여 실험 II.3과 같은 처리조건 및 방법으로 처리된 시료를 그대로 또는 3회 세탁하여 발수도를 측정·비교하여 결정하였다.

시료에 대한 발수처리는 발수제 단독 및 수지병용처리하였으며, 수지병용처리시에도 control resin만 병용해서 또는 base와 control resin을 함께 병용해서 처리하여 사용하였다. 단독처리시 및 base resin과 control resin 병용처리시의 발수제 용액은 실험 II.4와 같이 혼합·제조하였으며, control resin만을 병용해서 처리용액을 제조할 시에는 단지 수지로서 M-3 3g과 수지용 촉매로서 ACX 0.3g을 사용하였다.

7. 접촉각, 인열강도 및 방추도 측정

실험 II.4의 수지병용 시험에서 처리된 같은 면직물 시료 각각은 실험 II.3의 처리조건과 방법을 통하여 표준상태에서 측정하였는데, 열경화는 150°C에서 5분간 하였다.

8. 촉매변화에 따른 발수도 측정

발수제 5g을 취하여 아세트산나트륨, 염화암모늄, 황산암모늄 및 탄산수소나트륨의 촉매조성을 각각 0.2, 0.6, 1.0, 1.4g씩 변화시키면서 첨가 후 전체용액이 100g이 되도록 물을 가하여 발수제 용액을 제조하였다. 처리용액은 II.3의 조건과 방법에 따라서 면직물에 처리한 후 세탁전후의 발수도를 측정하여 촉매의 종류에 따른 발수도 변화를 알아보았다.

III. 결과 및 고찰

발수제의 모체수지로서 사용한 아크릴 공중합체의 양이온화물인 PODC의 합성은 전보¹¹⁾에서, 또한 활성화 폴리에틸렌, 왁스 및 PODC의 블렌드에 의한 발수제의 제조는 제1보¹⁰⁾에서 이미 각각 보고한 바 있기 때문에, 본 연구에서는 그에 관한 합성과정과 합성물의 구조확인 등은 생략하였다.

1. 발수제 조성에 따른 안정성

위에서 밝힌 바와 같이 발수제의 제조에 관하여는 제1보에서 상세히 소개한 바 있으나 본 연구에서의 이해를 돋기 위하여 간단히 언급하면 다음과 같다.

발수제 조성비는 Table 1의 조건으로 제조하였는데, 왁스량과 유화제량을 일정하게 두고서 모체수지인 PODCW량과 APE량을 변화시키면서 물에 대한 유화안정성을 조사하였다.

파라핀의 주용도는 평활작용이고 그 외에 내수도와 발수성에도 관여하는데, 단 파라핀 왁스는 기름에 대한 친화도가 거의 없다.¹²⁾ 따라서 녹는 점 60°C의 파라핀을 사용한 것은 내수도와 평활 및 발수효과의 증진 때문이고, 녹는 점 87°C의 microcrystalline wax를 소량가한 것은 기름에 대한 친화도를 증진시키기 위한 것이다.¹²⁾ POE-8, POA-2, PTO의 3종류는 왁스용 유화제로서, 또한 APE는 칼륨으로서 폴리에틸렌을 일부검화시킨 것인데 물에서 유화가 가능하고 주로 천연 및 합성섬유에 대하여 우수한 유연평활성, 가봉성, 내마모성을 나타내고 slip성 방지능도 지니고 있기 때문에¹³⁾ 각각 선정하였다.

Table 1의 PODCW-1에 PODCW-4까지는 유화안정성 뿐만 아니라 -5°C에서의 냉각 안정성도 양호하였으나, PODCW-4의 경우 점도값이 저하되었는데 이는 모체수지인 poly(ODM-co-DAM)-4의 고유점성도 값이 극히 낮은 것과 연관성이 있는 것으로 생각된다.¹¹⁾ PODCW-5와 PODCW-6은 모체수지인 PODC-2의 양을 변화시킨 것인데 PODCW-5는 PODC-2량의 증가로 인하여 15°C 이하에서 두충으로 분리되었고, PODC-2량이 감소된 PODCW-6은 대체로 유화상태가 안정하였다. PODCW-7과 PODCW-8은 APE량을 변화시킨 것인데 PODCW-1과 비교하여 APE량이 2배인 PODCW-7은 상용성이 나빠서 20°C에서 분리되었고, APE를 적게 취한 PODCW-8은 내용물이 비교적 안정하였으나 유연효과가 저하됨

을 확인하였다.

따라서 위의 결과를 보아 유화안전성이 좋은 발수제는 PODCW-1, PODCW-2, PODCW-3, PODCW-4 및 PODCW-6임을 알았다.

2. 열경화온도

발수제 PODCW-1, PODCW-2, PODCW-4를 면직물에 단독 및 수지병용으로 처리한 것의 열경화온도와 초기발수도와의 관계를 Fig. 1에 나타내었는데, 단독 및 수지병용처리시에 발수제 모두 150°C에서 최고의 발수도를 나타내었고 120°C와 170°C를 전후로 하여 발수도가 급격히 저하되었다. 120°C 이하에서 발수도가 떨어지는 것은 적정 열경화온도에 미달됨을 뜻하는 것이고, 170°C 이상에서 발수도가 저하되는 것은 고온에서 면직물의 올실에 물성변화가 생겨 인장강도 및 내수도 저하에 따른 현상으로 보여지며 또한 황변현상이 심하게 나타났다.

따라서 적정 열경화온도는 150°C로 추정되고, 발수제 3종류 중 PODCW-1과 PODCW-2의 발수도는 비교적 양호하였으나 PODCW-4의 발수도는 현저히 떨어졌다. 이는 PODCW-4의 모체수지인 poly(ODM-co-DAM)-4와 관계가 있는 것으로서, 동 모체수지제조사에 반응의 최적조건에 미달하여 제대로 공중합체가 형성되지 못한 결과로서 이러한 현상이 일어났다고 판단된다.

3. 사용농도

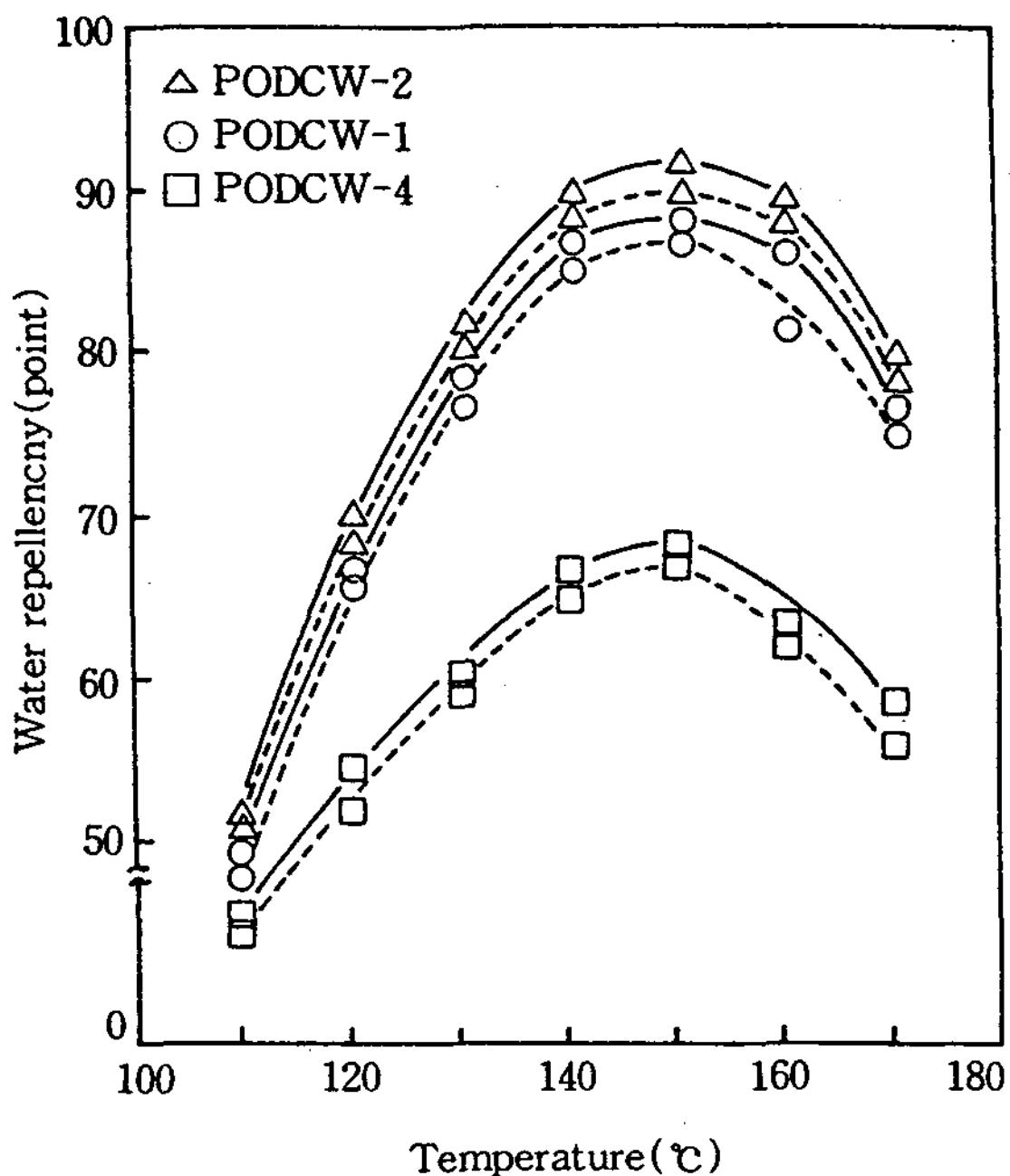


Fig. 1. Effects of curing temperature on initial water repellency of cotton fabrics treated with water repellents : solid line(independent treatment) dotted line(conjunct treatment).

발수제의 사용농도를 변화시키면서 면직물에 처리하여 초기 및 3회 세탁 후의 발수도를 측정한 결과를 Fig. 2에 표시하였는데, 발수제 처리농도 5wt%에 가장 좋은 발수도를 나타내고 있으므로 5wt%를 적정 사용농도로 추정하였다.

Table 1. Preparation of water repellent

Products	Materials					Blending conditions					η^* (cP)
	Paraffin g	Microcrys- talline wax g	POE-8 g	POA-2 g	PTO g	PODC g	APE g	Water mL	Temp (°C)	Time (min)	
PODCW-1	50	5	2.5	3.0	0.5	PODC-1 70	7	160	80	60	2.5
PODCW-2	50	5	2.5	3.0	0.5	PODC-2 70	7	160	80	60	2.6
PODCW-3	50	5	2.5	3.0	0.5	PODC-3 70	7	160	80	60	3.0
PODCW-4	50	5	2.5	3.0	0.5	PODC-4 70	7	160	80	60	1.9
PODCW-5	50	5	2.5	3.0	0.5	PODC-2 90	7	160	80	60	3.8
PODCW-6	50	5	2.5	3.0	0.5	PODC-2 50	7	160	80	60	1.7
PODCW-7	50	5	2.5	3.0	0.5	PODC-2 70	14	160	80	60	2.7
PODCW-8	50	5	2.5	3.0	0.5	PODC-2 70	3	160	80	60	2.5

* Measured by cone-plate viscometer with 30w% water solution of PODCW at 25°C.

Fig. 2에서 PODCW-1과 PODCW-2는 90^- 와 90^+ 의 발수도를 나타내어 면직물용 발수제로서는 발수효과가 비교적 양호하였으나 PODCW-4의 발수도는 극히 저하되었고 내구성도 아주 나쁘게 나타났다.

4. 내세탁성

발수제를 단독 및 수지병용으로 면직물에 처리한 후 초기 또는 3회 세탁후의 발수도를 측정하여 그 결과를

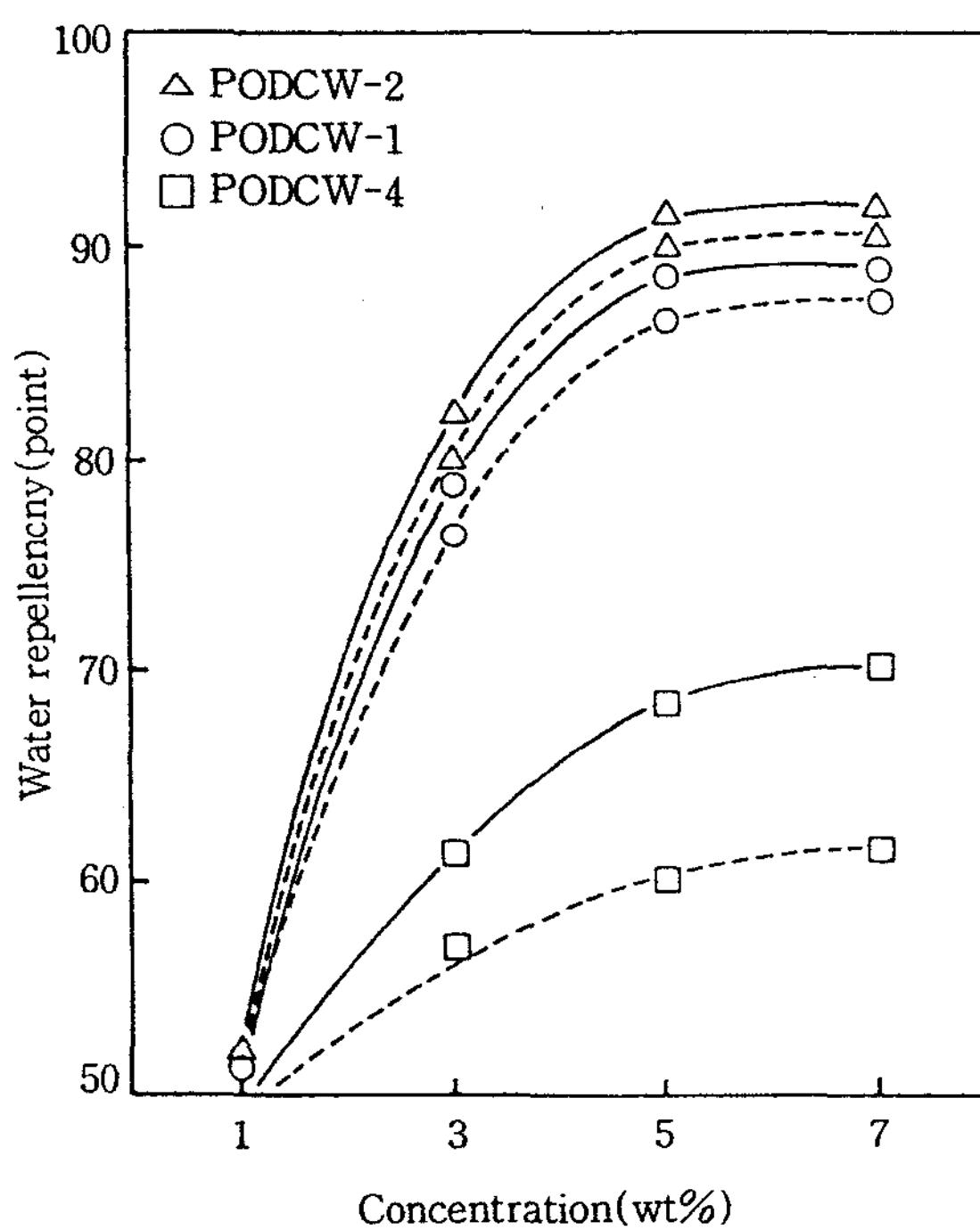


Fig. 2. Relationship between treating concentration and water repellency of cotton fabrics treated with water repellents : solid line(initial), dotted line(after 3 times washing).

Table 2에 표시하였다.

표에서 수지병용처리시에 base resin과 control resin을 함께 처리한 것과 control resin만을 단독처리한 것으로 구분지었는데, 이는 가공용 수지의 특성상 문제점으로서 주로 태의 물성을 좌우하는 control resin은 단독처리가 가능하나 방추성, 방축성, 인열강도 및 염소흡착성 등의 물성을 좌우하는 base resin은 단독처리가 불가능하고 반드시 control resin과 병용해서 처리해야 하는 조건 때문이다.¹⁴⁾

Table 2에서 수지병용처리시 보다 발수제 단독처리 시가 발수도가 양호하였고, 초기발수도는 PODCW-2>PODCW-1>PODCW-4의 순서로 좋게 나타났으며, PODCW-2와 PODCW-1의 초기발수도는 대체로 양호하였으나 PODCW-4의 발수도는 상당히 저하되었다. 또한 PODCW-2의 초기발수도가 90^+ , 3회 세탁후 발수도가 90으로 나타나 상당한 내구성을 지님을 알았다.

5. 접촉각과 발수도와의 상관관계

일찍이 Zisman¹⁵⁾과 Saloman¹⁶⁾은 각종 폴리머의 임계표면장력의 수치를 구하고 액체의 표면장력이 임계표면장력보다 클때는 젖지 않음을 밝힌 바 있다.

한편 발수성은 물에 대한 섬유표면의 접촉에 의하여 정의 되기 때문에 접촉각이 큰 경우는 물에 튀기게 되어 섬유는 젖지 않게 되므로, 결국 접촉각이 클수록 발수성이 좋아진다고 말할 수 있다. 이 이론을 근거로 하여 발수제로서 처리된 면직물에 대한 접촉각을 각각 측정한 결과는 PODCW-2는 좌 113.4° , 우 110.8° , PODCW-1은 좌 110.5° 우 107.1° , PODCW-4는 30초 이내에 물방울이 전부 흡수되어 측정할 수가 없었다.

Table 2. Effects of laundering on the water repellency of cotton fabrics treated with water repellents

Water repellents	Independent treatment		Conjunct treatment ^{a)}		Conjunct treatment ^{b)}	
	Initial	After 3times washing	Initial	After 3times washing	Initial	After 3times washing
PODCW-1	90^- ^{c)}	90^-	80^+ ^{d)}	80	90^-	80
PODCW-2	90^+	90	90^-	80^+	90	80^+
PODCW-4	70^-	60	70^-	60^-	70^-	60

a) Addition of control resin only

b) Addition of control resin and base resin

c) 90^- means mid-point of 80^+ and 90

d) Means mid-point of 80 and 90^-

따라서 발수효과가 좋을수록 접촉각 수치가 증가함을 알 수 있었으나, 측정시에 오차가 커서 접촉각 측정 값으로 정확히 발수효과를 거론하기에는 어려움이 따랐다.

6. 인열강도와 방추도

발수처리된 시료의 인열강도와 방추도 측정결과를 Table 3에 나타내었다.

일반적으로 인열강도와 방추도는 측정한 경·위사의 값을 합쳐서 평가를 내리는데, 발수제 혹은 섬유가 공용 수치처리를 하지 않은 B-1에 비하여 섬유가공용 수지만을 처리한 B-2는 방추도가 현저히 증가함에 비추어 인열강도가 저하되었고, 또한 발수제를 처리한 시료중 PODCW-1과 POD-CW-2는 B-1과 비교하여 방추도와 인열강도 모두가 향상되었다.

한편 PODCW-4의 경우는 인열강도 값이 시료 중 가장 높았으나 그 반면 방추도 값은 현저히 떨어졌다. 이러한 현상은 모체수지인 poly(ODM-co-DAM)-4 와 관계가 있는 것으로서, 폴리머의 분자량 크기에 따른 접착력, 응집력 내지는 기계적 성질과 관계가 있는 것으로 여겨지며, 이에 관하여는 추후 좀더 검토해야 될 것으로 생각된다.

7. 촉매의 종류에 따른 발수도 변화

발수제용 촉매가 발수도에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 발수제는 PODCW-2로 고정시키고 각종 촉매를 변화시키면서 면직물에 발수처리 후 발수도를 측정하여 그 결과를 Fig. 3에서 나타내었다.

Fig. 3에서 발수제용 촉매중 아세트산나트륨이 가

장 좋은 발수도를 나타내었고 염화암모늄, 황산암모늄, 탄산수소나트륨의 순서로 좋게 나타났다. 단, 탄산수소나트륨의 경우는 발수도가 극히 저하되는 것으로 보아 촉매의 효과가 거의 나타나지 않음을 알았다. 이러한 사실은 발수제용 촉매의 전리하는 이온의 농도에 따른 영향으로서 전리이온의 농도가 크면 촉매의 영향 또한 커져서 양호한 발수도를 나타낸다고 사료되어진다.

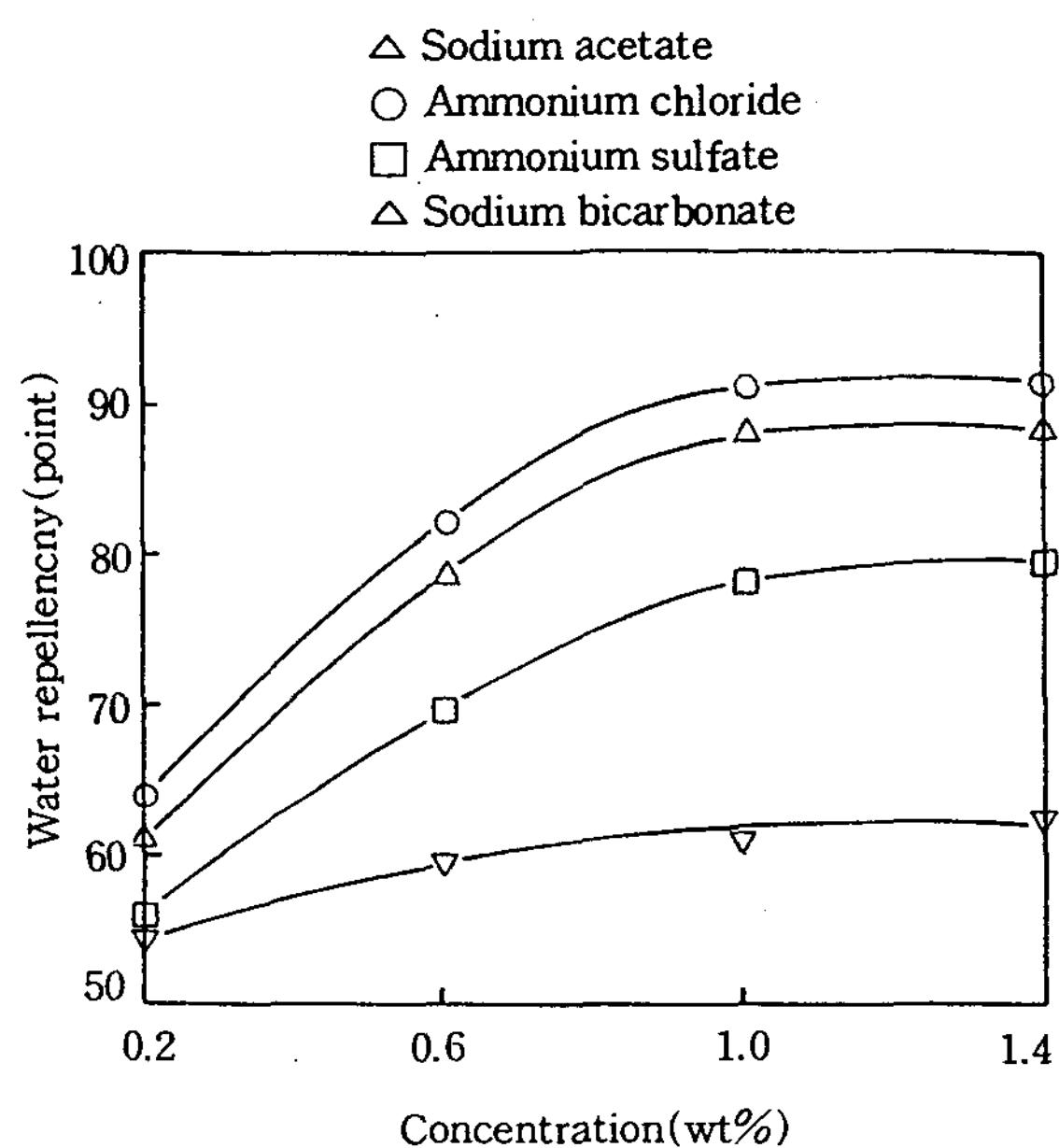


Fig. 3. Relationship between catalyst concentration and water repellency after initial treatment of PODCW-2 on cotton fabrics.

Table 3. Crease recovery and tearing strength of cotton fabrics treated with water repellents

Types	Crease recovery(%)			Tearing strength(g)		
	W ^c	F ^d	W+F	W	F	W+F
B-1 ^a	56.0	48.8	104.8	558.4	457.3	1015.7
B-2 ^b	71.0	68.7	139.7	446.5	359.0	841.5
PODCW-1	66.1	63.4	129.5	661.8	434.4	1096.2
PODCW-2	66.2	63.9	130.1	659.2	435.6	1094.8
PODCW-4	60.5	55.3	115.8	670.1	459.7	1129.8

a) Original fabrics not treated with water repellent and resin

b) Fabrics treated with resin only

c) W stands for warp

d) F stands for filling

IV. 결 론

제1보에서 아클릴 공중합체, 활성화 폴리에틸렌, 왁스 및 왁스용 유화제 등을 블렌드하여 아크릴계 유화형 발수제(PODCW류)를 제조한 바가 있다. 본 연구에서는 PODCW류를 면직물에 단독 및 수지병용으로 처리하고 각종 물성시험을 거쳐 이들 내구유연발수제의 면직물에의 응용 가능성을 타진한 결과 다음의 결론을 얻었다.

적정 열경화온도와 사용농도는 150°C와 5wt%로 각각 나타났고, PODCW-1과 PODCW-2는 90°와 90°의 발수도를 나타내어 면직물용 발수제로서는 발수효과가 비교적 양호하였으며, 상당한 내구성도 지님을 알았다. 또한 PODCW류의 인열강도와 방추도 측정 결과 발수가공 후 양호한 유연효과를 보여주었으며, 4 가지 발수제용 촉매 중 아세트산나트륨을 사용시에 발수효과가 가장 좋게 나타났다.

문 헌

1. Schuyten, H. A., Weaver, J. W., Frick, J. G and Reed, J. D : *Text. Res. J.*, 22, 424(1952).
2. Shim, J. S. and Park, H. S. : *J. Korean Soc. Text Eng. Chem.*, 12, 20(1975).
3. Hoechst Co. : Brit. Patent, 795380(1958).

4. Lier, R. K. : *Ind. Eng. Chem.*, 46, 766(1954).
5. Shim, J. S., Hong, S. I. and Park, H. S. : *J. Korean Soc. Text. Eng. Chem.*, 12, 109(1975).
6. Asahi Glass Co. : Jap. Patent, 180680(1982).
7. Unitika Ltd. : Jap. Patent, 275480 A2(1986).
8. Smith, P. J., Patel, B. N. and Brooks, J. S : *Chem. Ind.(London)*, 22, 804(1984).
9. Ruppenicker, G. F., Harper, R. J. Jr., Sawhney, A. P. S. and Robert, K. Q. : *Am. Dyest. Rept.*, 80, 34(1991).
10. Shin, J. H., Kim, S. G. and Park, H. S. : *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, in press(1996).
11. Park, H. S. : *J. Korean Soc. Text. Eng. Chem.*, 26, 19(1989).
12. Othmer, K. : "Encyclopedia of Chemical Technology", 3rd ed., p.473, John Wiley & Sons Inc., New York(1984).
13. Yoshida, S., Iskikawa, K. and Masuda, Y. : Jap. Patent, 275480 A2(1986).
14. Kim, Y. K., Park, C. H. and Park, H. S. : *J. Korean Ind Eng. Chem.*, 6, 93(1995).
15. Zisman, W. A : *Ind. Eng. Chem.*, 55, 18(1963).
16. Saloman, G. : "Adhesion and Adhesives", Vol. 1, Elsevier Publishing Co., New York (1965).