

아크릴 공중합체형 발수제로 처리된 P/C 혼방직물의 물성연구

박홍수 · 김영근 · 정영숙* · 최봉종** · 이기창

명지대학교 공과대학 화학공학과

*정원여자중학교

**관동대학교 이공대학 환경공학과

The Properties of P/C Blended Fabrics Treated with the Water Repellent of Acrylic Copolymer and Additives

Park, Hong-Soo · Kim, Young-Geun · Choung, Young-Sook*
· Choi, Bong-Jong** · Lee, Ki-Chang

Dept. of Chemical Engineering, Myong Ji University

**Jung Won Girls' Middle School*

***Dept. of Environmental Engineering, Kwan Dong University*

(Received May. 20, 1991)

ABSTRACT

In the preparation of acrylic water repellent(EDLWC), quaternized 2-diethylaminoethylmethacrylate-stearylmethacrylate copolymer(DSACC) and quaternized 1-lauroylbis(aminoethyl)-2-dodecylimidazoline(LDD-IC) were selected as a basic resin and the improving agent such as softening effect and hydrostatic pressure of the water repellent.

EDLWC was prepared by blending waxes and emulsifier for waxes with various ratio to DSACC and LDD-IC.

As the results of the measurement of water repellency, washable, tear strength and crease recovery to polyester-cotton(P/C) blended fabrics treated with EDLWC only or addition of textile finishing resin, the physical properties were increased.

Sodium acetate was the most effective catalyst in the water repellency among the various kinds of catalyst, and the reasonable concentration of the catalyst was 1.4 wt%.

EDLWC was confirmed as durable water repellent with the results of making little difference of water repellency as ± 5 point after and before washing.

The reaction mechanism between P/C blended fabrics and EDLWC in the presence of catalyst was proposed. And also, the longitudinal view of the P/C blended fabrics treated with water repellent was observed with scanning electron microscope.

I. 서 론

내구유연발수제의 시초는 알킬아미드와 포름알데히드 및 피리딘에 의해 합성된 alkaroyl pyridinium salt 형태인 Velan형, Zelan형¹⁾이다. 이후 Quilon형²⁾, ethylene urea형³⁾, ketene dimer형⁴⁾ 및 Permel형^{5,6)} 등이 개발되었고, 보다 진보된 내구유연발수제로는 Park등⁷⁻¹⁰⁾이 개발한 imidazoline형이 있고, 실리콘¹¹⁻¹³⁾ 및 불소제형^{14,15)}은 오늘날 까지도 꾸준히 연구 개발되고 있다.

아크릴계 내구유연발수제에 관한 연구중 P/C 혼방직물에의 발수처리한 예를 보면 Seifer 등¹⁶⁾이 아크릴염과 펜텐아미드의 공중합체를 P/C등의 각종 혼방직물에 발수처리한 것을 시초로 하여 최근에는 Hitachi Chemical사¹⁷⁾ 및 Dainippon Ink사 등¹⁸⁾의 기업의 연구소에서 혼방직물에 대한 발수처리에 심혈을 기울이고 있다.

최근 Park¹⁹⁾은 아크릴계 내구유연발수제를 제조할 목적으로 아크릴계 모체수지로서 2-diethylaminoethylmethacrylate-stearylmethacrylate 공중합체 (DSACC)를 제조하였고 유화분산을 쉽게하기 위하여 4급화 (DSACC)시켰다. 발수제에 유연효과와 내수도를 증진시키기 위하여 alkylimidazoline인 1-lauroylbis(aminoethyl)-2-dodecylimidazoline(LDDI)을 제조하고 그의 4급화물(LDDIC)을 얻었다. 또한 왁스용 유화제로서 sorbitan monostearate(SMS), polyoxyethylene oleylether(POE) 및 polyoxyethylene dodecylphenol(PDP)을 합성하였다.

이상과 같은 여러 화합물에 왁스류를 블렌딩시켜 내구유연발수제를 제조하는 일련의 합성법을 밝힌바 있으나, 내구유연발수제 조제의 자세한 조성성분과 P/C 혼방직물에의 발수처리에 따른 발수효과 및 발수처리 후의 P/C 혼방직물의 물성변화 등의 공업적 응용면을 상세히 다룬 예는 지금까지 알려져 있지 않다.

따라서 본 연구에서는 위의 발수제 모체수지인 DSACC, 유연효과와 내수도 증진제인 LDDIC, 왁스 및 왁스용 유화제 SMS, POE 및 PDP등을 여러 비율로 변형시켜 발수제 원액을 제조하였다.

조제된 발수제 원액을 물에 유화분산시켜 처리액을 만든 다음 P/C 혼방직물에 단독 및 수지병용으로 처리

한 후 발수도, 내세탁성, 인열강도 및 방추도 등을 측정하여 P/C 혼방직물의 물성변화를 살펴보았다. 또한 적정 열경화온도, 적정 사용농도, 발수대전 방지 일육성, 발수도에 미치는 촉매의 영향, 산 알칼리 및 기타약품에 대한 안정성등을 비교검토하여 공업적 응용을 알아보았다. 또한 발수제와 폴리에스테르 섬유, 발수제와 면섬유와의 반응 메카니즘 및 내세탁성 결과 등을 검토하여 제조된 발수제가 내구성발수제임을 입증하였고, 주사전자 현미경으로 발수처리된 P/C 혼방직물의 구조를 관찰하였다.

II. 재료 및 방법

1. 발수제 원액의 제조

발수제 원액은 Table 1에서와 같이 이미 전보¹⁹⁾에서 합성한 각각을 여러비율로 블렌딩시켜 제조하였다.

전보에서 합성된 2-diethylaminoethylmethacrylate-stearylmethacrylate 공중합체의 4급화물(DSACC)은 발수제의 모체수지로, 1-lauroylbis(aminoethyl)-2-dodecylimidazoline의 4급화물(LDDIC)은 발수제의 유연효과와 내수도 증진을 위하여, 파라핀(mp 60℃)은 발수효과와 내수도 등의 향상을 위하여 사용하였다. 또한 microcrystalline wax(mp 87℃)를 소량 첨가한 것은 oil에 대한 affinity 증진을 위함²⁰⁾이었으며 sorbitan monostearate(SMS), polyoxyethylene oleylether(POE) 및 polyoxyethylene dodecylphenol(PDP)은 왁스용 유화분산제로 사용하였다.

2. 물성측정용 시료의 처리조건 및 측정기기

본 실험에서 사용된 시판 P/C (65/35) 혼방직물로서 발수제를 처리하는 조건은 다음과 같다.

우선 30℃의 처리욕에서 1 dip, 1 nip padder로 2회 padding하여 2분간 침적시킨 후 wet pick-up은 80wt. %로 하였다. 이들 처리시료는 100℃에서 5분간 예비건조하고 다시 열경화시켜 물성측정용 시료로 사용하였다.

각종 발수제 처리시료의 발수도 측정은 AATCC spray법²¹⁾에 따라서 행하였으며, 세탁은 S.J.K laundry tester(일본, Showa Juki사제)를 사용하여 marseilles soap 0.5g, 탄산나트륨 0.2g 및 물 100g으로 조제된 세정액으로 70±2℃로 45분간 실시 하였다.

Table 1. Preparation of water repellents

Products	Materials								Reacting condition		η^* (cP)	
	DSACC (g)	LDDIC (g)	Paraffin (g)	Micro cryst- alline wax(g)	SMS (g)	POE (g)	PDP (g)	Water (ml)	Temp ($^{\circ}$ C)	Time (hrs)		
EDLWC - 1	DSACC-1	60	12	50	6	3	1	1	300	75	1.5	-
EDLWC - 2	DSACC-2	60	12	50	6	1	2	2	300	75	1.5	-
EDLWC - 3	DSACC-2	50	10	50	5	2	1	2	300	75	1.5	1.9
EDLWC - 4	DSACC-1	60	12	80	10	2	1	2	300	75	1.5	3.3
EDLWC - 5	DSACC-2	60	12	80	10	2	1	2	300	75	1.5	-
EDLWC - 6	DSACC-2	60	12	40	5	2	1	2	300	75	1.5	2.3
EDLWC - 7	DSACC-1	60	12	50	6	2	1	2	300	75	1.5	2.5
EDLWC - 8	DSACC-2	60	12	50	6	2	1	2	300	75	1.5	2.8
EDLWC - 9	DSACC-2	70	12	50	6	2	1	2	300	75	1.5	3.7
EDLWC - 10	DSACC-2	40	12	50	6	2	1	2	300	75	1.5	2.1
EDLWC - 11	DSACC-2	60	5	50	6	2	1	2	300	75	1.5	2.2
EDLWC - 12	DSACC-2	60	20	50	6	2	1	2	300	75	1.5	-

*Measured by cone-plate viscometer with 30% water solution of EDLWC at 25 $^{\circ}$ C

인열강도와 방추도는 일본 Daiei Kagaku Seiki사제 Elemendorf textile tearing tester와 Crease recovery tester로서 각각 측정하였다.

한편 전기저항 측정은 Fibre conductance tester(일본, Ouki Kogyo사제, model Texor-23), 마찰대전압 측정은 Friction electric charge voltmeter(일본, Rion사제, model E-1401) 및 초기전압과 반감기 측정은 Static honestometer(일본, Saitowa Kigen사제, model Hotac s-4104)를 사용하여 표준상태에서 측정하였다.

3. 적정 열경화온도의 추정시험

발수제의 적정 열경화온도를 추정하기 위하여, 본 실험에서는 P/C혼방직물 시료에 발수제를 II-2에서와 같이 동일한 조건으로 처리하고, 각각의 시료는 100~180 $^{\circ}$ C까지 온도를 변화시키면서 열경화하며 발수도를 측정하여 결정하였다.

먼저 단독처리시에는 각종 발수제 4g과 발수제용 촉매로서 아세트산나트륨 0.8g 및 물 95ml를 혼합하여 발수제 처리용액으로 제조하여 사용하였으며, 수지병용처리시에는 각종 발수제 4g과 아세트산나트륨 0.8g 이외에 수지로서 Permafresh LK-S(일본, Dainippon

Ink사제, glyoxal계, base resin) 8g과 Beckamine MA-N(일본, Dainippon Ink사제, 멜라민계, control resin) 1g 및 수지용 촉매로서 Catalyst F(일본, Dainippon Ink사제, 금속염계) 1.8g을 취하고 물 85ml를 혼합하여 시료의 발수제 처리용액으로 제조 사용하였다.

4. 적정농도의 추정시험

각종 발수제를 1, 3, 5, 7g씩 취하고 이에 대응하여 아세트산나트륨을 0.2, 0.6, 1.0, 1.4g씩 변화시키면서 가한 다음 전체 용액이 100g이 되도록 물을 가하여 발수제 처리용액을 제조하였다. 이들 용액은 각각 II-2에서와 같은 조건과 방법으로 P/C혼방시료에 처리한 후 150 $^{\circ}$ C에서 5분간 열경화하여 발수도를 측정하고, 아울러 세탁후 발수도를 측정함으로써 발수제의 사용 적정농도를 추정하였다.

5. 내세탁성 시험

발수제 EDLWC-6, -7, -8의 종류를 택하여 II-2에서와 같은 방법으로 처리된 시료를 그대로 또는 3회 세탁하여 발수제를 측정 비교하여 결정하였다.

발수처리는 발수제 단독 및 수지병용처리 하였으며,

수지병용처리시에도 control resin만 병용해서, 또는 base resin과 control resin을 함께 병용해서 처리하여 사용하였다. 단독처리시 및 base와 control resin병용처리시의 발수제 용액은 II-3의 조건과 동일하게 혼합 제조하였으며, control resin만을 병용해서 처리용액을 제조할시는 단지 수지로서 Sumitex resin M-3(일본, Sumitomo Kagaku사제, 멜라민계, control resin) 2g 과 수지용 촉매로서 Sumitex Accelerator ACX(일본, Sumitomo Kagaku사제, 아민염계) 0.2g을 사용하였다.

6. 인열강도 및 방추도의 측정

II-3의 시험에서 처리된 P/C 혼방직물 시료 각각은, II-2의 처리조건과 방법을 통하여 인열강도 및 방추도 측정기기를 사용하여, 표준상태에서 측정하였다.

7. 발수대전방지 일옥성 시험

발수제 EDLWC-7과 -8을 대전방지제 Twitter 77(일본, Ipposha Oil사제, alkyl betaine계, 양성이온성) 및 Eletat AK(일본, Ipposha Oil사제, 제4급 암모늄계, 양이온성)와 병용해서 폴리에스테르 가공사직물에 처리하여 발수성과 대전방지성을 측정하였다.

처리용액은 발수제 4g과 아세트산나트륨 0.8g을 취하고 시판 대전방지제 각 1g씩 가한 다음 물을 넣어 전체를 100g으로 만들었고, 처리조건은 wet pick-up 40 wt.%, 열경화는 150℃에서 5분, 기타 처리조건은 II-2와 같게하였다.

8. 약품에 대한 안정성

산, 알칼리 및 섬유공업에 사용되는 약품을 0.1%수용액 0.5, 1, 5, 10, 30g을 취하고 EDLWC-7과 -8을 각 3g씩 가한 다음 물을 넣어 전체를 100g으로 만들어 산, 알칼리 및 기타약품에 대한 안정성, 특히 내용물의 분리여부를 비교검토하였다.

9. 촉매의 종류에 따른 발수도 측정

발수제 EDLWC -8을 5g씩 취하여 고정시키고 아세트산나트륨, 황산암모늄, 염화암모늄 및 탄산수소나트륨 등의 촉매를 각각 0.2, 0.6, 1.0, 1.4, 1.8g씩 변화시키면서 첨가 후 전체용액이 100g 되도록 물을 가하여 발수제 용액을 각각 제조하였다. 처리용액은 II-2에서

와 동일한 조건과 방법에 따라서 P/C 시료에 처리한후 세탁전 후의 발수도를 측정하여 발수도에 미치는 촉매의 영향을 측정하였다.

10. 전자현미경에 의한 관찰

EDLWC-8을 10, 30, 50, 100g씩 취하고 물을 넣어 전체를 100g으로 만들었다.

열경화는 150℃에서 5분간 하였으며 기타 처리조건은 II-2와 같이하여 P/C직물의 표면구조를 주사현미경으로 관찰하였다. P/C직물의 표면을 일본 ISI사의 Ion coater(Eiko IB-3)를 사용하여 금피막을 입힌 뒤 ISI사의 SX-30으로 관찰하였으며 주사시간은 60초로 하였다.

III. 결과 및 고찰

전보¹⁹⁾에서 밝힌바와 같이 물에 완전히 유화분산되는 모체수지 DSACC-1과 -2와 LDDIC, 왁스류 및 왁스용 유화제로서 제조된 발수제 EDLWC에서 다음과 같은 현상을 발견하였다.

EDLWC -1에서 -3까지의 혼합 HLB 값²⁰⁾은 각각 8.74, 12.78, 10.66이었는데 혼합 HLB 값에 따른 o/w형 유화안정성이 양호한 것은 10.66이었고, HLB값 8.74와 12.78의 것은 왁스류와 왁스용 유화분산제와의 유화안정성이 결여되어 상온에서 분리되었다.

일반적으로 고품 파라핀은 HLB값이 11~13, microcrystalline왁스는 HLB값이 9.5에서 o/w형 유화를 일으키고,²¹⁾ Griffin의 고안식²²⁾에서 o/w형 유화제로서의 용도는 HLB값의 범위가 8~18인 점으로 미루어 EDLWC-3의 혼합 HLB 값 10.66의 범위가 타당함이 인정되고, 따라서 EDLWC-3은 유화제의 사용비율이 적절하여 o/w형 유화안정성이 좋음을 알 수 있었다.

EDLWC -4와 -5에서는 왁스량을 증가시킨 것인데 10℃이하와 상온에서 각각 분리되어 냉각안정성이 불량함을 보였고, 왁스량을 감소시킨 EDLWC-6은 발수도가 저하되었다. EDLWC-7과 -8은 물에 유화분산이 잘 될 뿐만 아니라 -5℃의 냉각안정성도 양호하였다. EDLWC-9는 -10은 DSACC -2의 첨가량을 EDLWC -8에 비하여 증가 또는 감소시켜 얻은 것으로 EDLWC -9는 18℃이하에서 분리되었고, EDLWC-10은 발수도가 저하되었다. 또한 EDLWC-11과 -12는

LDDIC의 첨가량 변화에 따른 결과로 EDLWC-11은 유연효과 저하가, EDLWC-12는 LDDIC의 DSACC-2 등과의 상용성 저하로 인하여 분리되었다. 이러한 원인은 아크릴 공중합체인 DSACC와 계면활성제 성분인 LDDIC와의 상용성의 어려움을 단적으로 나타낸 것으로 생각되며 EDLWC-11은 LDDIC량의 감소로 유연효과가 감소되었는데 LDDIC가 내구성 유연제²⁵⁾임을 미루어 볼 때 실험결과와 일치됨을 알 수 있었다.

따라서 본 연구에서는 유화분산이 양호하고 안정한 EDLWC-3, -6, -7, -8, -11이 사용가능한 발수제로 판단되었다.

1. 열경화온도의 영향

발수제 EDLWC -3, -6, -7, -8을 단독 및 수지병용으로 처리한 것의 열경화온도의 초기 발수도와 관계는 Table 2와 같고 Fig. 1은 열경화온도가 발수도에 미치는 영향을 일목요연하게 나타내기 위하여 Table 2에서 단독처리 결과만을 나타낸 것이다.

표와 그림에서와 같이 단독 및 수지병용 처리시에 발수제 모두 150~160℃에서 최고의 발수도를 나타내며 130℃ 및 170℃를 전 후로 하여 발수도가 급격히 저하되었다. 130℃이하에서 발수도가 저하되는 것은 적정 열경화온도에 도달하지 못함을 뜻하고, 170℃이상에서 발수도가 떨어지는 이유는 고온에서 P/C 직물중 주로 면쪽의 울실의 물성변화가 일어나 인장강도 및 내수도 저하에 따른 현상으로 보여지며, 또한 황변현상^{26,27)}이

심하게 나타났다. 따라서 적정 열경화온도는 150~160℃ 범위로 추정되며, 이 온도에서 최고의 발수도를 나타내는 이유는 뒤의 III-4의 Scheme I, II에서와 같이 면 및 폴리에스테로 섬유와 발수제간에 화학적결합을 이루기 때문이다.

또한 DELWC처리 발수제중 발수도의 강도는 EDL-

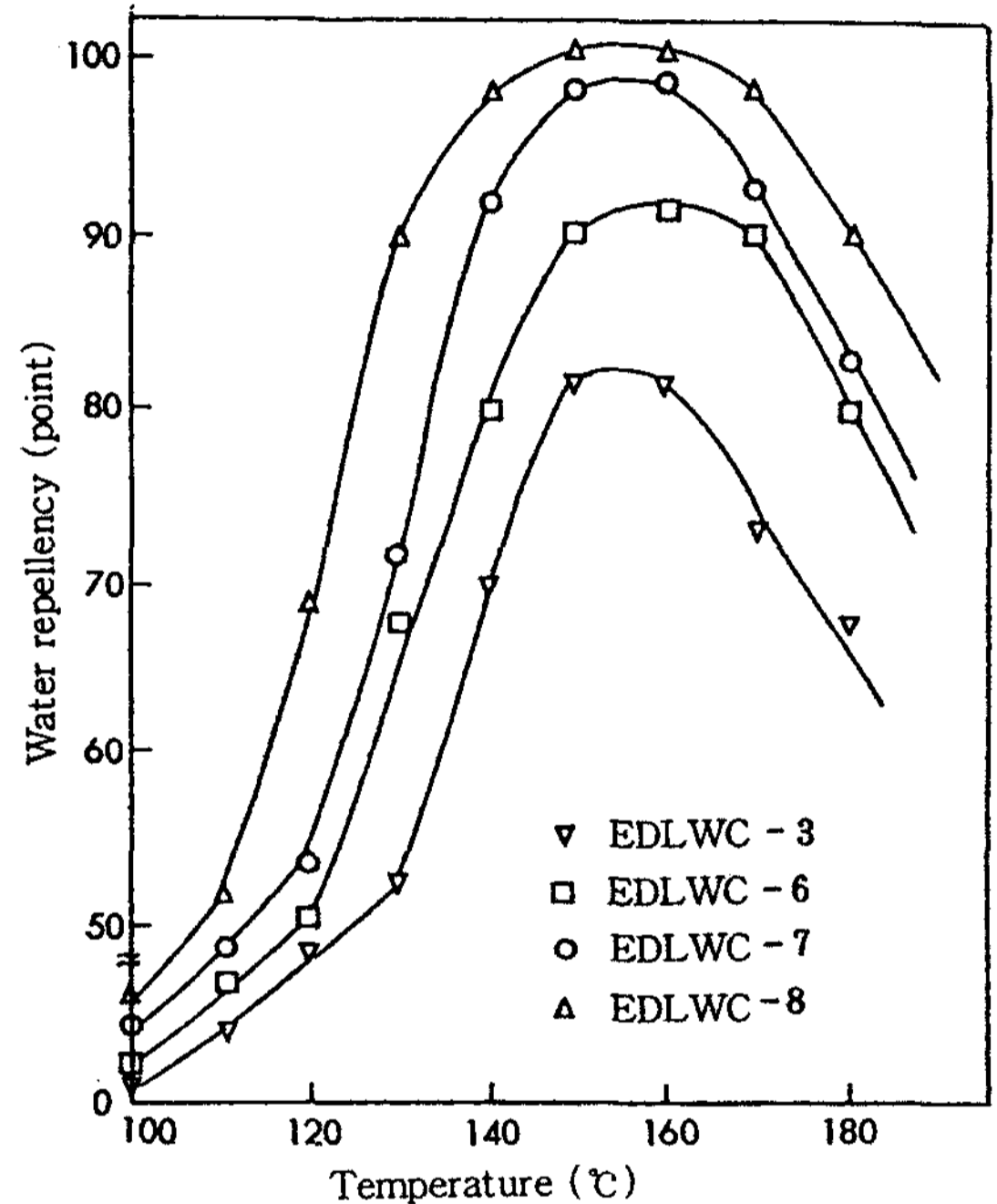


Fig. 1. Effect of curing temperature on initial water repellency of EDLWC independent treatment.

Table 2. Effect of curing temperature on water repellency

Water repellents Testing condition Curing temperature (°C)	EDLWC-3		ELDWC-6		EDLWC-7		ELDWC-8	
	IT*	CT**	IT	CT	IT	CT	IT	CT
100	0	0	0	0	0	50 -	50 -	50 -
110	0	0	50 -	50	50 -	50	50 +	50
120	50 -	50 -	50	50	50 +	50	70 -	70 -
130	50 +	50	70 -	70 -	70 +	70	90	90
140	70	70 -	80	80 +	90 +	90	100 -	100 -
150	80 +	80	90	90	100 -	90 +	100	100 -
160	80 +	80	90 +	90	100 -	100 -	100	100
170	70 +	70	90	90	90 +	90	100 -	90 +
180	70 -	70 -	80	80 -	80 +	80 +	90	90 -

*IT: Independent treatment

**CT: conjunct treatment

Table 3. Effect of treating concentration on water repellency

Treating conc. Testing condition Water repellents	1 %		3 %		5 %		7 %	
	Initial	After 3 Times of washing	Initial	After 3 Times of washing	Initial	After 3 Times of washing	Initial	After 3 Times of washing
EDLWC - 3	0	0	80 -	70	80 +	80 -	80 +	80 -
EDLWC - 6	0	0	90 -	80	90 +	90	90 +	90
EDLWC - 7	50 -	50 -	90 +	90	100 -	90 +	100 -	90 +
EDLWC - 8	50 +	50	100 -	90	100	100 -	100	100

WC-8 > EDLWC-7 > EDLWC-6 > EDLWC-3의 순서인데, 특히 EDLWC -3과 EDLWC-6의 발수도가 저하되는 이유는 EDLWC-3에서는 모체수지인 DSA-CC량, EDLWC-6은 왁스량이, EDLWC-8보다 각각 감소되는데 따른 것으로 생각된다.

2. 농도의 영향

EDLWC-3, -6, -7, -8의 사용농도를 변화시키면서 P/C혼방시료에 처리하여 초기 및 3회 세탁후의 발수도 측정결과를 Table 3에 표시하고 사용농도의 변화

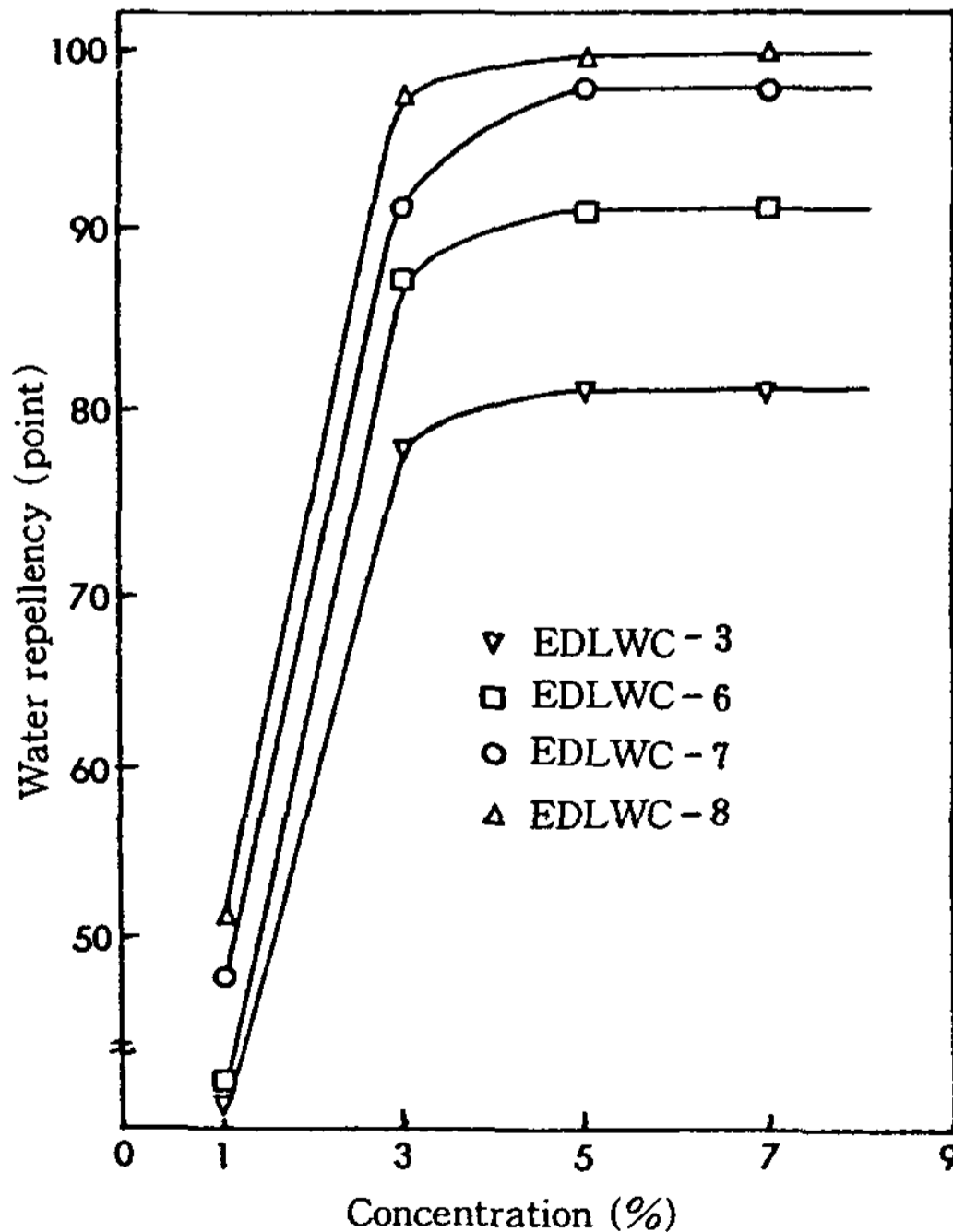


Fig. 2. Relation between treating concentration and water repellency of EDLWC in initial treatment.

에 따른 초기발수도를 Fig. 2에 나타내었다.

표와 그림의 결과로 부터 P/C혼방직물에 대한 발수제 처리농도는 3~5%범위에서 가장 양호한 발수도를 나타내고 있으므로 이를 적정 사용농도로 추정하였다.

3. 내세탁성 거동

EDLWC -6, -7, -8의 발수제를 단독 및 수지병용으로 P/C시료에 처리한후 초기 및 3회 세탁후의 발수도를 측정하여 그 결과를 Table 4에 표시하였다.

표에서 초기발수도가 80+에서 100정도를 나타내었고 3회 세탁후 발수도가 80에서 100- 정도를 나타냈는데, 발수도 차이가 평균 ±5 정도인 것으로 보아 내세탁성, 즉 내구성이 강함을 알 수 있었다.

4. 내구유연발수제와 폴리에스테르 및 섬유소 섬유와의 반응 메카니즘

내구유연발수제가 P/C혼방직물에 열경화시켜 III-3에서와 같이 내구성을 지니고 있음을 규명하기 위하여 폴리에스테르쪽과 면쪽 직물의 발수제와의 반응메카니

Table 4. Effect of laundering on water repellency

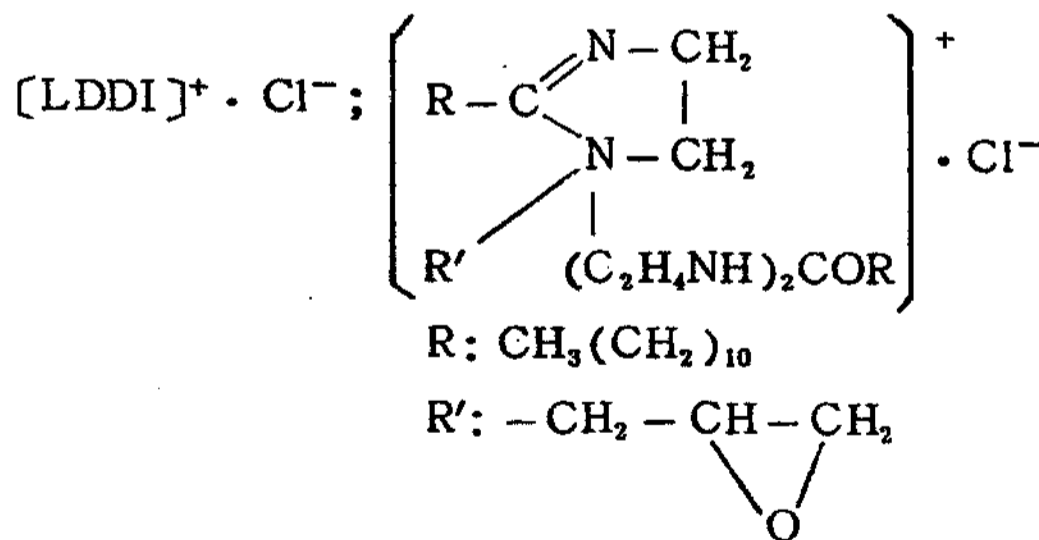
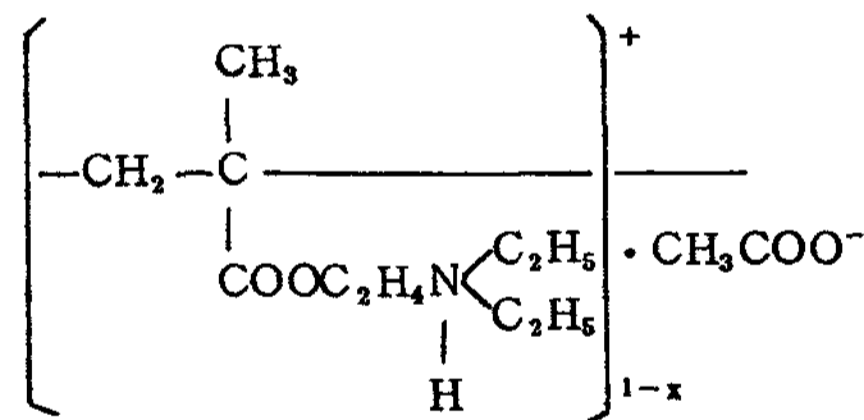
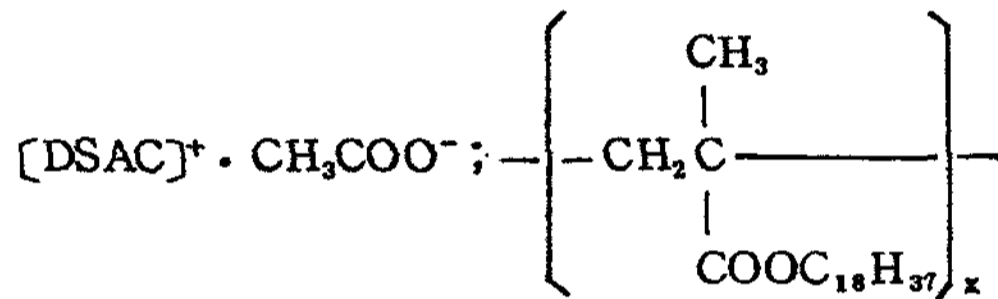
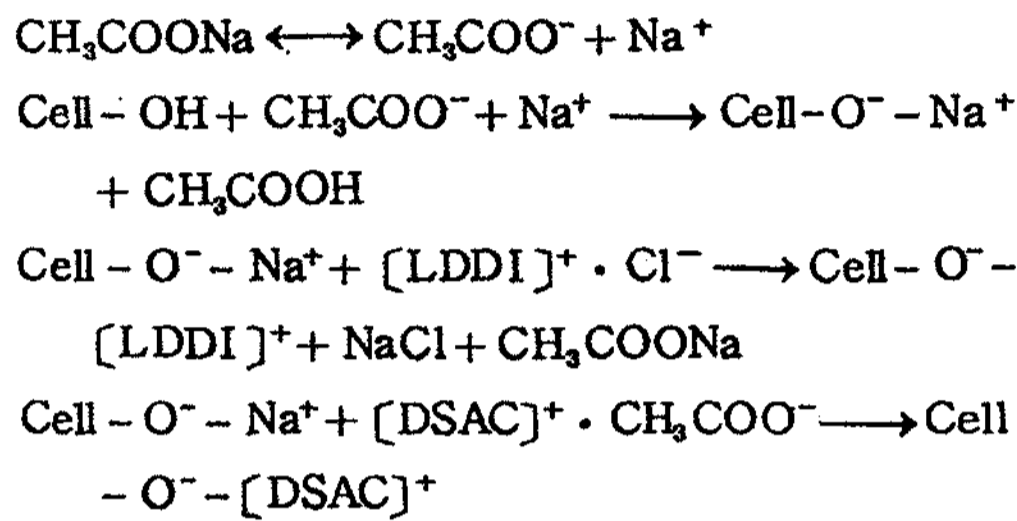
Water repellents	Independent treatment		Conjunct treatment*		Conjunct treatment**	
	Initial	After 3 Times of washing	Initial	After 3 Times of washing	Initial	After 3 Times of washing
EDLWC-6	90	90 -	80 +	80	90	90 -
EDLWC-7	100 -	90	100 -	90 +	90 +	90
EDLWC-8	100	90 +	100	100 -	100	100 -

* Addition of control resin only

** Addition of control resin and base resin

증을 각각 살펴보았다.

내구유연발수제의 주성분인 DSACC 및 LDDIC와 섬유소 섬유와의 반응메카니즘은 Schmidt²⁸⁾와 Rath등²⁹⁾의 방법을 기초로 하여 Scheme I 과 같이 유도하였다.



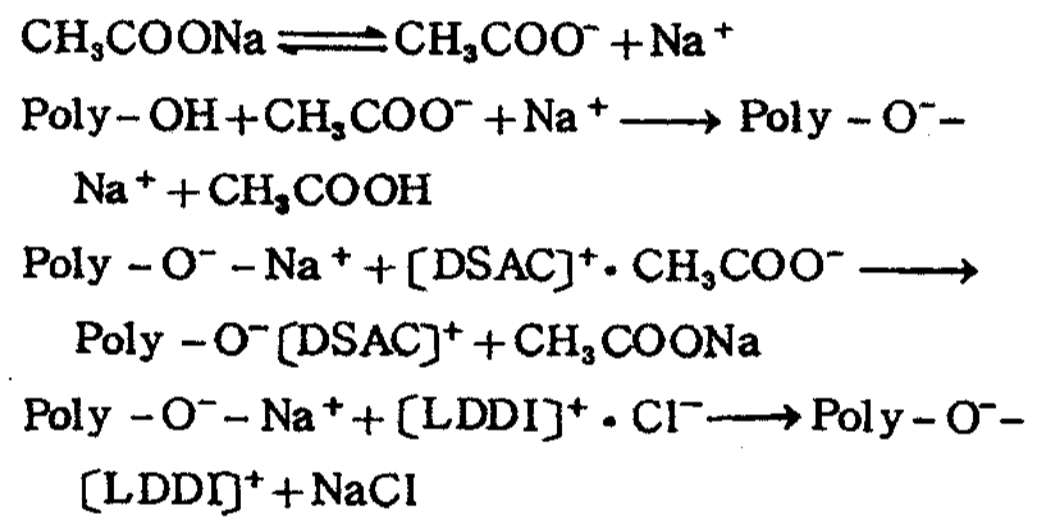
Cell-OH: cellulosic fiber

Scheme I. Reaction between the water repellent and cellulosic fiber.

즉 촉매인 아세트산나트륨은 섬유소 섬유와 DSACC인 [DSAC]⁺·CH₃COO⁻ 혹은 LDDIC인 [LDDI]⁺·Cl⁻과의 반응을 촉진시켜 Cell-O⁻[SD]⁺ 혹은 Cell-O⁻[DD]⁺의 화학결합을 형성하게 한다.

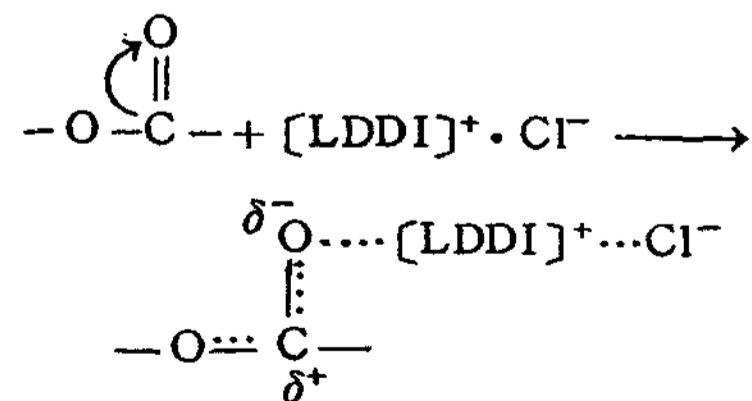
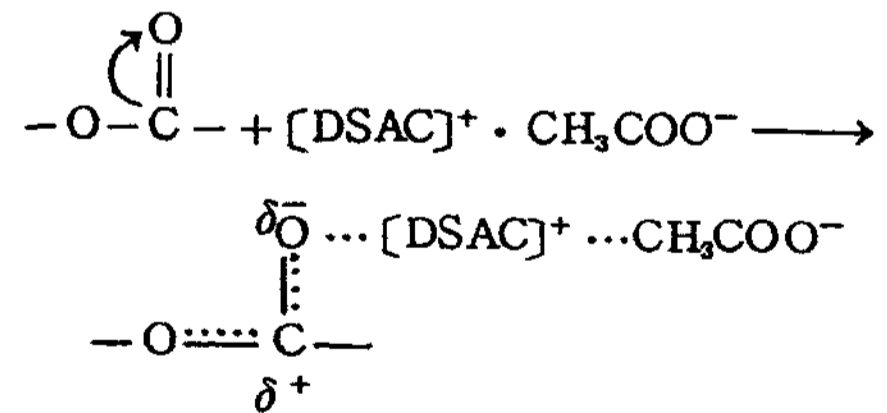
섬유소 섬유에서는 나일론, 폴리에스테르 섬유에 비하여 자체내 히드록시가 많아 친수성을 많이 지니고 있어서 자체내 발수성이 거의 없으나³⁰⁾ 발수처리를 한 후에는 섬유소 섬유내의 히드록시기와 발수제가 강력한 친화력에 의한 착염을 형성함으로써 매우 우수한 내세탁성 및 발수성을 부여하는 것이다.

한편 DSACC, LDDIC와 polyethylene terephthalate (PET) 섬유와의 반응메카니즘은 Scheme II, Scheme III의 일반식으로 주어지는데, Scheme II는 PET 중합체 말단기에서의 반응을, Scheme III은 중합체 사슬에서의 반응을 각각 표시하였다. 단 PET의 말단기를 히드록시기 1개로 생각하였다.



Poly-OH: polyester fiber

Scheme II. Reaction at the polymer end group of polyester fiber.



Scheme III. Reaction at the polymer chain of polyester fiber.

PET에 있어서의 반응성기는 섬유소 섬유와는 달리 PET 말단의 히드록시기와 주사슬 중의 에스테르기 등

을 생각할 수 있는데, 반응성기의 숫적인 면에서 고찰해 볼 때 PET 말단의 자유 히드록시기는 극소수이고 주사슬 중의 에스테르기는 많아서, 결국 아크릴계 발수제와의 친화력은 주사슬 중의 에스테르기가 거의 전부 좌우한다고 볼 수 있다.

사실상 PET의 말단은 일반적으로 히드록시기 이외에 상당량의 카르복실기가 있다. 이 카르복실기는 PET의 제조중 또는 성형중의 열분해에 의해서 생기는 것으로 카르복실기가 많으면 내습열성에 많은 영향을 끼친다.³¹⁾ 그러나 최근에는 PET의 개질법인 고상중합법으로 카르복실기를 감소시키기 때문에 본 메카니즘 연구에서는 무시하기로 한다.

우선 PET말단의 자유 히드록시기와 발수제와의 반응메카니즘을 살펴보면 PET 말단의 자유 히드록시기가 아세트산나트륨 촉매의 영향으로 Poly-O⁻-Na⁺로 되고 여기에 [DSAC]⁺·CH₃COO⁻ 혹은 [LDDI]⁺·Cl⁻가 존재하면 화학반응을 일으켜 강한 친화력을 갖는 착염을 형성하여 PET섬유에 우수한 발수효과와 반영구적인 내세탁성을 부여할 것으로 추정된다.

한편 주사슬중의 에스테르기는 -C=O의 산소가 유도효과로 전자를 강력히 끌고 여기에 발수제의 [DSA-C]⁺ 혹은 [LDDI]⁺가 공격하여 $-O=\overset{\overset{|}{\text{C}}}{\text{C}}-[\text{DSAC}]^+$, $-O=\overset{\overset{|}{\text{C}}}{\text{C}}-[\text{LDDI}]^+$ 의 화학적인 결합³²⁾을 형성하는 반응기구를 생각할 수 있으나 실험을 통한 내세탁성의 면에서 볼 때 완전한 화학결합이라고 볼 수 없다. 또한 PET의 주사슬 중에서는 촉매의 거동이 활발치 못하므로 큰 효과를 거둘 수 없다. 따라서 중합체 사슬중의 에스테르기와 [DSAC]⁺·CH₃COO⁻ 혹은 [LDDI]⁺·Cl⁻간의 반응은 완전한 화학결합이 아니고 Scheme III에서와 같이 C=O와 [DSAC]⁺ 혹은 [LDDI]⁺간의 유도효과에 의한 제2차 원자가결합³³⁾으로 이루어지는 것으로 추정된다.

따라서 섬유소 섬유때 보다는 PET섬유인 경우 내세탁성이 저하되는 것으로 믿어진다. 이상의 결과와 III-3의 내세탁성 결과를 비교검토해 볼 때 위에서 밝힌 반응메카니즘 이론 정립이 타당하다고 사료된다.

5. 인열강도 및 방추도 거동

EDLWC-6, -7, -8로 발수처리한 P/C혼방직물의 인열강도와 방추도 측정결과를 Table 5에 나타내었다.

표에서 발수제 처리 직물이 발수제 처리전의 직물보

다 오히려 인열강도와 방추도가 향상되는 결과를 가져왔는데, 이러한 사실은 LDDIC자체의 우수한 유연효과에 기인하는 것으로 추측된다.

6. 발수대전방지성 거동

일반적으로 발수처리는 대전방지처리와 병용해서 행한다. EDLWC-7과 -8의 발수제를 시판의 대전방지제와 일욕법으로 폴리에스테르 가공사직물에 처리하여 이들의 물성측정 결과를 Table 6에 나타내었다.

폴리에스테르 섬유는 흡습성이 불량하고 정전기 발생이 가장 심한 섬유^{34,35)}중 하나로서 대전방지 처리결과가 양호하면 P/C 혼방직물은 당연히 우수해지기 때문에 선택하였다.

표에서 대전방지제 병용처리시 전기저항은 10⁸~10⁹ Ω이었으며, 마찰대전압은 60초 후 5~14 v를 나타내었다. 또한 초기대전압은 14~22mv, 반감기는 1.3~5.0초로서 대체적으로 양호한 대전방지 효과를 보였다. 따라서 제조된 발수제 EDLWC-7과 -8은 발수처리시 대전방지처리를 병용해도 대전방지 효능을 감소시키지 않을뿐만 아니라 발수도에도 거의 영향을 미치지 않는 우수한 내구유연발수제임이 판정되었다.

Table 5. Crease recovery and tear strength of P/C blended fabrics treated by synthesized water repellents

Type	Kind of test	Crease recovery (g)	Tear strength (g)
B-1*	W	83.5	1221.7
	F	74.5	883.8
B-2**	W	76.1	905.0
	F	76.9	681.4
EDLWC	W	78.5	1290.9
	F	69.2	1100.5
EDLWC	W	82.6	1351.3
	F	85.7	915.6
EDLWC	W	79.0	1305.4
	F	83.4	1018.8

* Original fiber not treated with water repellent and resin

** Fiber treated with resin only

Table 6. Water repellency and antistatic finish on woven fabrics of polyester textured-yarn

Text No.	Kind of tests Formula	Water repellency (point)	Electric resistivity (Ω)	Friction electric charge (V)*			Static honesto meter	
				Immediately	30 sec	60 sec	Initial voltage (mV)	Half Life (sec)
1	Blank	0	$1.0 \times 10^{12} <$	1700	820	300	100	180 <
2	Twitter-77	0	1.5×10^8	185	9	7	14	1.0
3	Eletat-AK	0	5.3×10^7	37	7	5	9.7	0.8
4	EDLWC-7	100 -	$1.0 \times 10^{12} <$	1450	500	280	97	180 <
5	EDLWC-7+Twitter-77	90	3.8×10^8	250	32	14	22	5.0
6	EDLWC-7+Eletat-AK	90+	2.5×10^8	50	10	8	17.1	1.5
7	EDLWC-8	100	$1.0 \times 10^{12} <$	1400	490	180	95	180
8	EDLWC-8+Twitter-77	90+	1.7×10^8	190	25	7	15	1.8
9	EDLWC-8+Eletat-AK	90+	4.5×10^7	51	9	5	14.2	1.3

*Immediately : Initial state after friction, 30 sec and 60 sec : 30 and 60 seconds after friction

Table 7. Stability to acids, alkalis and various chemicals

Reagent	Water repellent Concentration (0.1% soln)										
	EDLWC-7					EDLWC-8					
	0.5	1	5	10	30	0.5	1	5	10	30	
Acetic acid pH	○ 4.8	○ 4.6	○ 4.2	○ 4.8	○ 3.8	○ 4.8	○ 4.6	○ 4.2	○ 4.0	○ 3.8	
Hydrochloric acid pH	○ 3.0	○ 2.4	○ 2.2	○ 1.4	○ 1.4	○ 3.0	○ 2.4	○ 2.2	○ 1.8	○ 1.4	
Sodium hydroxide pH	○ 11.0	○ 11.4	○ 11.6	× 12.5	× 12.5	○ 11.0	○ 11.4	○ 11.6	× 12.5	× 12.5	
Sodium acetate	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
Ammonium chloride	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
Ammonium sulfate	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
Sodium bicarbonate	○	○	○	○	×	○	○	○	×	×	
Marseilles soap	○	○	○	○	×	○	○	○	×	×	
Zinc acetate	○	○	○	×	×	○	○	○	×	×	
Magnesium chloride	○	○	○	○	×	○	○	○	○	×	
Sodium hydrosulfite	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	

○ : Stable for 24 hours
 × : Development of dispersion break

7. 발수제의 각종 화학약품에 대한 안정성

Table 7은 발수제 EDLWC-7과 -8의 산, 알칼리 및 섬유공업에서 흔히 사용되는 약품의 수용액상에서의 안정성을 나타낸 것인데, EDLWC-7은 pH 1.4이하의 강산과 pH 12.5의 강알칼리 용액에서 불안정하여 분리

되었고, EDLWC-8은 pH 1.8 이하의 강산과 pH 11.6의 강알칼리 용액에서 역시 분리되었다.

섬유공업에서 흔히 사용되는 약품중 탄산수소나트륨, marseilles soap 및 아세트산아연은 10~30g/l 사용시 분리되었고, 수산화암모늄과 염화마그네슘은 30g/l 이상에서 각각 분리되었으며, 기타 모든 약품에 대해서

는 대체로 안정하였다.

8. 발수도에 미치는 촉매의 영향

발수제용 촉매가 발수도에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 발수제는 EDLWC-8로 고정시키고 각종 촉매를 변화시키면서 발수처리후 세탁전 후의 발수도를 측정하여 그 결과를 Fig. 3과 Fig. 4에 각각 나타내었다.

Fig. 3에서 P/C혼방직물에 처리한 발수제용 촉매는 아세트산나트륨이 가장 양호한 발수도를 나타내었으며 염화암모늄, 황산암모늄 탄소수소나트륨의 순서로 좋게 나타났다. 특히 탄산수소나트륨 경우에는 촉매효과가 거의 나타나지 않았다. 이러한 사실은 발수제용 촉매의 전리하는 이온의 농도에 따른 영향으로서 전리이온의 농도가 크면 촉매의 영향 또한 커져서 양호한 발수도를 나타낸다고 생각된다.

한편 Fig. 4는 촉매의 농도에 따른 강세탁 3회후의 발수도 효과를 나타낸 것인데, Fig. 3과 비교하여 아세트산나트륨과 염화암모늄의 촉매량이 증가할수록 발수도 저하폭이 적은 것으로 보아 내세탁성이 강함을 보여 주었다.

이러한 현상은 섬유와 발수제간에 촉매의 작용으로 화학반응이 일부 일어났음을 입증해 주는 것으로 III-4의 내용과 일치되는 것이다.

또한 사용촉매의 농도는 1.4 wt%가 최적조건이었다.

9. 전자현미경적 고찰

Fig. 5는 발수제 EDLWC-8을 10%, 30%, 50%, 100% 발수제 용액을 처리한 P/C직물과 미처리된 P/C직물의 표면상태를 주사현미경 사진으로 나타낸 것이다. 미처리된 섬유의 표면은 평활한데 비해 부착물의 증가에 따라 섬유표면이 점점 더 팽윤되어지고 특히 발수제 농도 30%에서 100%로 갈수록 단섬유 사이에 발수제가 충전되어서 단섬유를 밀집시키는 현상을 나타내었다.

IV. 결 론

아크릴계 모체수지로서 2-diethylaminoethylmethacrylate-stearylmethacrylate(DSACC)와 발수제에 유연효과 및 내수도 증진을 위하여 4급화 1-lauroylbis(aminoethyl)-2-dodecylimidazoline(LDDIC)를 각각 택하고,

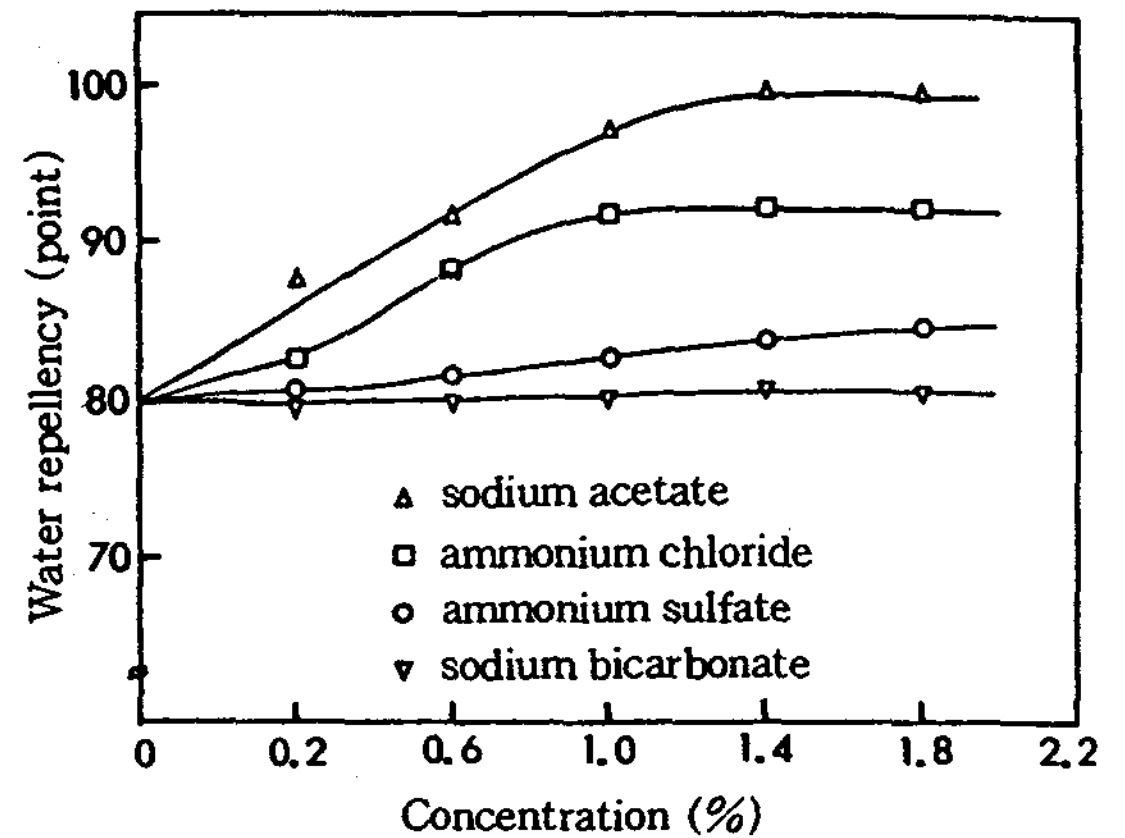


Fig. 3. Relation between water repellency of EDLWC-8 in initial treatment and concentration catalysts.

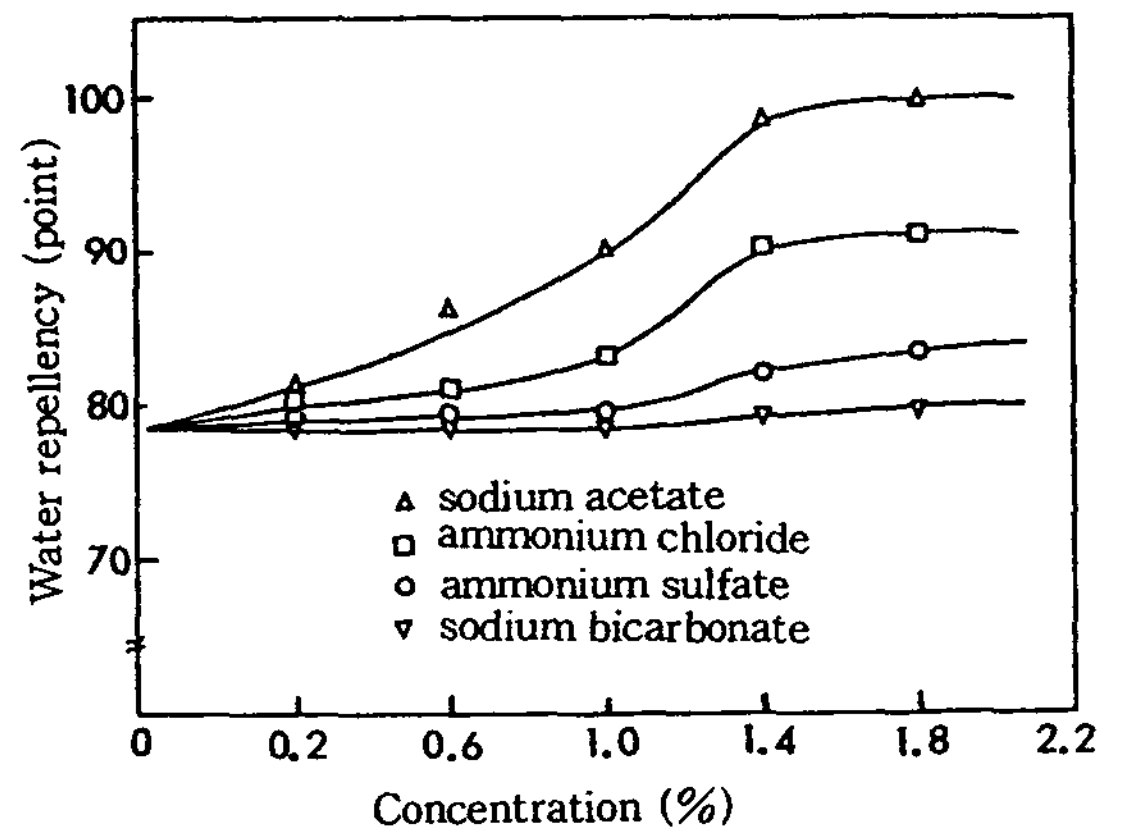
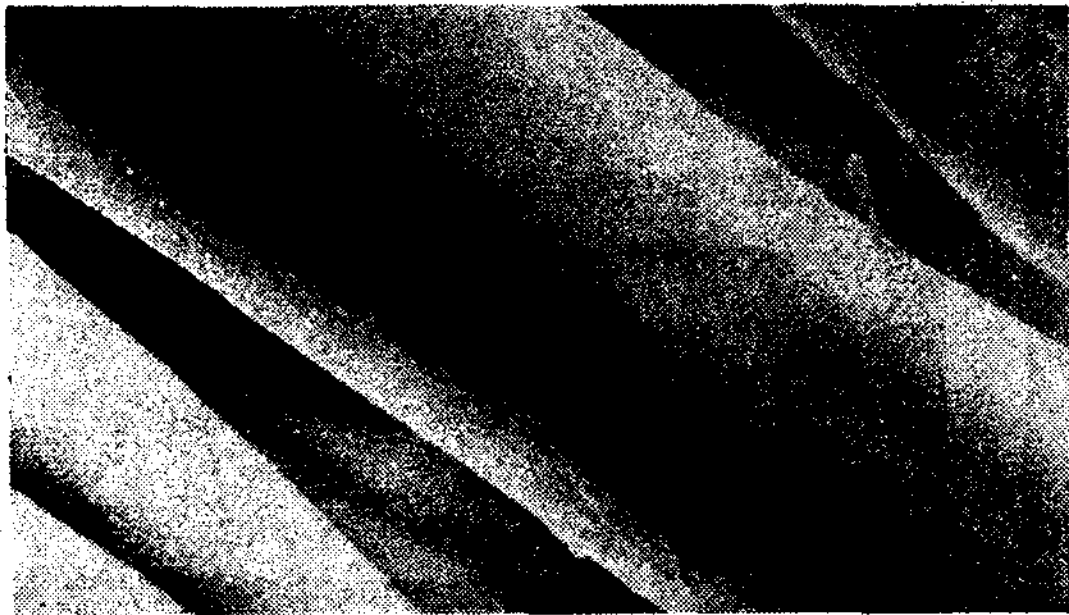


Fig. 4. Relation between water repellency of EDLWC-8 after 3 times of washing and concentration of catalysts.

여기에 왁스류 및 왁스용 유화제 등을 블렌딩시켜 발수제 EDLWC를 제조하였다.

이들 제조된 발수제로서 P/C 혼방직물에 대한 물성변화를 실험하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 제조된 발수제는 단독 및 수지병용처리가 가능하였고, 최적의 열경화온도는 150~160℃였으며, 최적 처리농도는 3~5%였다.
2. EDLWC-7과 -8을 단독 및 수지병용처리시 어느 경우나 P/C혼방직물 초기발수도와 3회 세탁후의 발수도 간에는 큰 변화가 없어서 내구성발수제



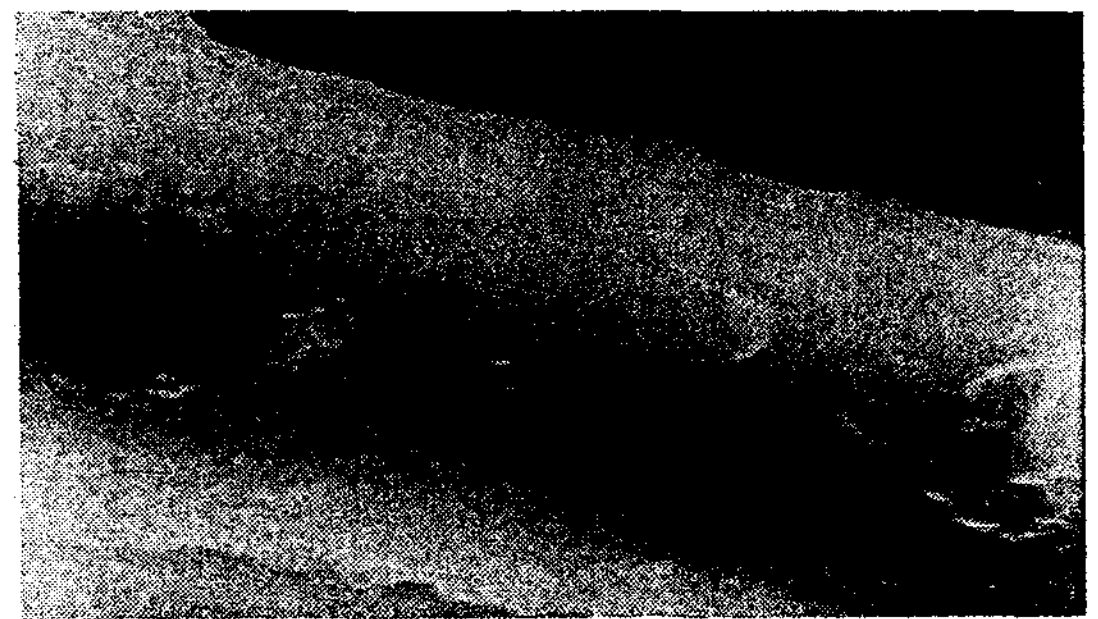
(a)



(d)



(b)



(e)



(c)

Fig. 5. Scanning electron micrographs of the surface of P/C blended fabric treated with various concentration of EDLWC-8

- (a) 0% (× 3800)
- (b) 10% (× 3800)
- (c) 30% (× 3800)
- (d) 50% (× 3800)
- (e) 100% (× 3800)

임이 입증되었고, 발수도는 100에서 100의 범위를 나타내었다.

3. EDLWC-7과 -8은 대전방지제와 일욕법으로 처리시 심한 대전방지 성능저하 등을 초래하지 않았고, P/C 혼방직물의 인열강도와 방추도 등의 물성향상을 가져왔다.
4. 발수제용 촉매로서는 아세트산나트륨이 가장 우수하였으며, 촉매의 사용농도는 1.4%가 최적조건이었다.
5. 전자현미경에 의한 P/C 혼방직물의 표면관찰로 부

터 발수제 부착을 증가에 따라 섬유표면이 팽윤되어 단섬유사이에 발수제가 충전됨을 알 수 있었다.

문 헌

1. F. V. Davis, *J. Soc. Dyers and Colourists*, **63**, 260(1947)
2. R. K. Lier, *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 766(1954)
3. Hoechst Co. Ltd., B.P., 795, 380(1958)
4. T. F. Gervey, *Amer. Dyest. Rept.*, **44**, 791(1955)

5. J. B. Rust and W. B. Canfield, U.S.P., 2, 861, 054(1958)
6. J. S. Shim and H. S. Park, *J. Korean Soc. of Text. Eng and Chem.*, **12**(1), 20(1950)
7. J. S. Shim, S. I. Hong and H. S. Park, *J. Korean Soc. of Text. Eng and Chem.*, **12**(3), 5(1975)
8. Ibid., **12**(3), 16(1975)
9. H. S. Park, et al., *J. Korean Soc. of Text. Eng and Chem.*, **13**(3), 18(1976)
10. Ibid., **13**(2), 28(1976)
11. J. W. Bovenkamp, et al., *Ind. Eng. Chem.*, **20**, 130(1981)
12. Dow Corning Co., B. P., 1, 588, 139(1981)
13. Shin-Etsu Chem. Co. Ltd., U.S.P., 4, 370, 365 (1983)
14. Teijin Co. Ltd., Jap. Kokai 80, 167, 209(1980)
15. Y. Onishi, et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**(2), 423(1981)
16. M. I. Seifer and C. P. Lo, U.S.P., 3, 307, 965 (1967)
17. Hitachi Chemical Co. Ltd., Jap. Kokai 81, 163, 180(1981)
18. Dainippon Ink and Chemicals Inc., Jap. Kokai 82, 47, 373(1982)
19. H. S. Park, *Research Report*, Coll. Eng., PNU, **32**, 277(1981)
20. K. Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", 3rd ed., p.473, John Wiley and Sons Inc., New York(1984).
21. J. L. Moilliet, "Waterproofing and Water repellency", 1st ed., p.275, Elsevier Publishing Co., New York(1963)
22. I. Nishi, "Surfactant Handbook", 18th ed., p. 307, Sankyo Tosho Co., Tokyo(1979)
23. T. Karimi, "Property and Application of Surfactant", 2nd ed., p.90, Kou Dan Sha Scientific Co., Tokyo(1985)
24. W. C. Griffin, *J. Soc. Cosmetic Chemists*, **1**(5), 311(1949).
25. J. P. McCarthy and R. E. Drozdowski, *Soap Cosmet. Chem. Spec.*, **65**(1), 33(1989)
26. I. Nishi, "Surfactant Handbook", 18th ed., p. 475, Sankyo Tosho Co., Tokyo(1979)
27. H. Ender and G. Pusch, *Amer. Dyest. Rept.*, **49**, 25(1960)
28. W. Schmidt, G. Kondela and R. Gehm, *Fr. Pat.*, **1**, 195, 820(1959)
29. H. Rath, *Mell. Textilber.*, **28**, 78(1957)
30. E. Brunschweiler and G. Siegrist, *Textilveredlung*, **19**, 305(1984)
31. R. Yokouchi and I. Nakamura, "Polyester Fibers", 5th ed., p.87, Corona Co., Tokyo(1974)
32. H. Muxfeldt and W. Rogalski, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 933(1965)
33. J. D. Robers and M. C. Caserio, "Basic Principle of Organic Chemistry", 3rd ed., p.485, W. A. Benjamin Inc., New York(1965)
34. N. C. Maity, K. P. R. Kartha and H. C. Srivastava, *Colourage*, **31**(24), 11(1984)
35. N. Wilson, *Text. J. Austr.*, **51**(7), 10(1976)