

지방산 카르바미드/왁스/아크릴 공중합체의 블렌드에 의한 내구유연발수제의 제조에 관한 연구(Ⅲ)

—나일론 직물에의 발수처리—

김승진 · 임완빈* · 안종일* · 박홍수

명지대학교 공과대학 화학공학과
* 국립공업기술원

A Study on the Preparation of Durable Softening Water Repellents by Blends of Fatty Carbamide/Wax/Acrylic Copolymer(Ⅲ)

—Water Repelling Treatment of Nylon Fabrics—

Kim, Seung-Jin · Im, Wan-Bin · Ahn*, Chong-Il* · Park, Hong-Soo

Dept. of Chemical Engineering, Myong Ji University, Yongin, Korea
** National Industrial Technology Institute, Seoul, Korea*

(Received Sep. 13, 1994)

ABSTRACT

Durable softening water repellents for nylon fiber were synthesized, using two compounds: quaternized octadecyl methacrylate-2-diethylaminoethyl methacrylate copolymer as a mother resin of water repellent and quaternized fatty carbamide for improving softness and hydrostatic pressure, of which syntheses were studied in the previous papers. They were blended with waxes and emulsifiers in a variety of ratios and synthesized into water repellent PADWC, and it was nylon taffeta treated with and without textile finishing resin. The synthesized water repellents can be used either or without resin. The optimum curing temperature was 150 to 160°C and the optimum concentration was 3 to 5wt%. In the independent and conjunct treatment, the water repellency of nylon taffeta samples have no remarkable changes between initial value and that after three times washing, so these prove that the synthesized compounds are durable water repellent. The water repellency of PADWC-3 and -4 were around 90. Also, comparison of crease recovery and tear strength after repelling treatment showed that the synthesized water repellents have a very high softening effect.

I. 서 론

특유의 유연성과 함께 발수성을 지닌 내구유연발

수제¹⁻⁵⁾는 주로 합성섬유와의 강인한 화학결합으로 각종 섬유에 물성 향상을 부여하는 약제로서, 그에 관한 연구분야는 섬유산업의 고부가가치 상품에 적용이 되므로 앞으로 그 귀추가 주목된다.

저자 등은 제1보⁶⁾에서 발수제의 모체수지로서의 양이온성 고분자형 계면활성제 물질인 4급화 octadecyl methacrylate-2-diethylaminoethyl methacrylate 공중합체와 bulky성의 유연효과를 주는 Ahcovel형⁷⁾의 4급화 fatty carbamide를 합성하였고, 이어서 제2보⁸⁾에서는 위의 두 물질을 주축으로 한 아크릴계 발수제 원액을 여러 비율로 변형하여 물에 유화분산시켜 제조한 다음 면직물에 처리하여 물성향상을 도모하였다.

한편 나일론 직물에 관한 연구동향을 살펴보면, Allied Chemical사⁹⁾에서는 N,N'-bis(perfluoroacryl)triazalkane을 아세톤 및 이소프로필 알코올의 용제상에서 나일론 직물에 발수처리를 하였고, International Wool Secretariat 기술연구소¹⁰⁾에서는 fluoro carbon계 발수제를 역시 나일론 직물에 처리한 예가 있다. 그러나 내구유연발수제의 자세한 조성성분과 나일론 직물에의 발수처리에 따른 발수효과 및 나일론 직물의 물성변화 등의 공업적 응용면을 상세히 다룬 예가 지금까지 많이 알려져 있지 않다.

따라서 본 연구에서는 제1보에서 합성된 화합물에 왁스류 및 유화제 3종류를 블렌드하여 내구 유연발수제를 조제하여 물에 유화분산시켜 처리액을 만든 다음 나일론 직물에 단독 및 수지병용으로 처리하여 물성변화를 조사하였다. 물성조사로는 주로 발수도, 방추도 및 인열강도 등을 측정하고 적정 열경화온도, 적정 사용농도 등을 비교검토하였으며, 그에 따른 내세탁성 결과값을 미루어 본 연구에서의 내구유연발수제가 상당한 내구성을 지님을 알았다.

II. 재료 및 방법

1. 내구유연발수제의 제조

본 연구에서의 내구유연발수제(PADWC)는 제1보⁶⁾에서 합성한 각각을 제2보⁸⁾에서 여러 비율로 블렌드시켜 Table 1과 같이 제조하였다.

합성하여 사용된 octadecyl methacrylate-2-diethylaminoethyl methacrylate 공중합체의 양이온화물(ODMAC)은 발수제의 모체수지로, fatty carbamide인 1,3-dioctadecyl-2,7-dioxy-6,8-di(2-hydroxyethyl)-1,3,6,8-tetraazacyclodecane의 양이온화물(DACDC)은 발수제의 유연효과와 내수도 증

진을 위하여, 파라핀(mp 60°C)은 발수효과와 내수도 증진을 위해 사용하였다. 또한 micro crystalline wax(mp 87°C)를 소량 첨가한 것은 기름에 대한 affinity 증진을 위함¹¹⁾이었으며, polyethylene glycol (PEG) #400-tall oil ester(PTOE), polyoxyethylene(8) octadecyl ether(POOE) 및 polyoxyethylene(2) octadecylamine(POOA)은 왁스용 유화분산제로 사용되었다.

2. 물성 측정용 시료의 처리조건 및 측정기기

본 실험에서 사용된 시료는 정련된 나일론 태피터(경사 75D/20F, 위사 75D/35F)로서 발수제를 처리하는 조건은 다음과 같다. 우선 30°C의 처리욕에서 1dip, 1nip padder로 2회 패딩하여 2분간 침적시킨 후 wet pick-up은 50%로 하였다. 이들 처리시료는 100°C에서 5분간 예비건조하고 다시 열경화시켜 물성 측정 시료로 사용하였다.

각종 발수제로 처리된 시료의 발수도 측정은 AA-TCC spray법¹²⁾(KS K 0590)에 따라서 행하였으며, 세탁시험(KS M 8267)은 S. J. K. laundry tester (Showa Juki사제)를 사용하여 marseilles soap 0.5g, Na₂CO₃ 0.2g 및 물 100ml로 제조된 세정액에서 70±2°C로 45분간 실시하였다.

한편 방추도(KS K 0550)와 인열강도(KS K 0535)는 일본 Daiei Kagaku Seiki사제 Crease recovery tester와 Elemendorf textile tearing tester로 각각 측정하였다.

3. 열경화 온도의 추정시험

각종 발수제의 적정 열경화 온도를 추정하기 위하여 시료에 발수제를 단독 또는 수지병용으로 실험 II-2에서와 같은 조건으로 처리하고, 각각의 시료는 100~180°C까지 온도를 변화시키면서 열경화하여 발수도를 측정하였다.

먼저 단독처리시에는 각종 발수제 4g과 물 96ml를 혼합하여 발수제 처리용액으로 사용하였으며, 수지병용 처리시에는 역시 각종 발수제 4g 이외에 수지로서 Permafresh LK-S(Dainippon Ink사제, glyoxal계, base resin) 8g과 Beckamine MA-N(Dainippon Ink사제, 멜라민계, control resin) 1g 및 수지용 촉매인 Catalyst F(Dainippon Ink사제,

금속염계) 1.8g을 물 85ml와 혼합하여 시료의 발수제 처리용액으로 제조 사용하였다.

4. 농도의 추정시험

각종 발수제를 1, 3, 5, 7g씩 취하고 여기에 전체 용액이 100g이 되도록 물을 가하였다. 이들 용액은 각각 실험 II-2에서와 같은 방법으로 시료에 처리한 후 150℃에서 5분간 열경화하여 발수도를 측정하고, 아울러 세탁 후 역시 발수도를 측정함으로써 발수제의 사용 적정농도를 추정하였다.

5. 내세탁성 시험

내세탁성 시험을 위한 발수제는 PADWC-3, -4, -7의 3종류를 택하여 실험 II-2에서와 같은 처리조건 및 방법으로 처리된 시료를 그대로 또는 3회 세탁하여 발수도를 측정 비교하여 결정하였다.

시료에 대한 발수제 처리는 발수제 단독 및 수지병용 처리하였으며, 수지병용 처리시에도 control resin만 병용해서 또는 base resin과 control resin을 함께 병용해서 처리하여 사용하였다.

단독 처리시 및 base와 control resin 병용 처리시의 발수제 용액은 실험 II-3과 같게 혼합 제조하였으며, control resin만을 병용해서 처리용액을 제조할 시에는 단지 수지로서 Sumitex Resin M-3 (Sumitomo Chemical사제, control resin) 2g과 수지용 촉매로서 Sumitex Accelerator ACX (Sumitomo Chemical사제, 아민염계) 0.2g을 사용하였다.

6. 방추도 및 인열강도 측정

실험 II-3의 수지병용 시험에서 처리된 것과 같은 나일론 태피터 시료 각각을 실험 II-2의 처리조건과 방법을 통하여 표준상태에서 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

내구유연발수제의 제조에 있어서 발수제 조성에 따른 안정성은 제2보에서 상세히 설명했으므로 본 연구에서는 생략하기로 하고 결과만을 간단히 나열하면 다음과 같다.

앞의 Table 1에서 PADWC-1과 -2는 왁스류와 왁스용 유화분산제와의 O/W형 유화안정성이 결여

되어 분리되었고, PADWC-3과 -4는 -5℃까지의 냉각안정성이 좋았으며 물에 유화분산도 잘 되었다. 비교적 왁스류를 많이 가한 PADWC-5는 17℃ 이하에서, PADWC-6은 상온에서 각각 분리되었는데, 이는 결국 왁스류를 많이 가하면 내용물의 내각안정성이 나빠지기 때문이다. 반면에 PADWC-7은 왁스류를 적게 가했는데 발수도가 저하되는 경향이 있었다. PADWC-8과 -9는 PADWC-3, -4와 비교해서 ODMAC-1과 -2의 양을 증가시킨 것인데 PADWC-8은 8℃ 이하에서, PADWC-9는 12℃ 이하에서 각각 분리현상을 나타내었다. 한편 PADWC-10은 ODMAC-2 양을 감소시킨 결과인데 내용물은 안정하나 발수도가 저하되는 경향이 있었다. PADWC-11은 PADWC-3, -4와 비교해서 DACDC 양을 많이 가했는데 ODMAC와의 사용성이 나빠서 분리되었고, PADWC-12는 반대로 DACDC 양을 적게 취했는데 내용물 상태는 안정하였으나 유연효과가 저하되었다.

따라서 본 연구에서는 유화분산 상태가 양호하고 안정한 PADWC-4, -3, -4, -7, -12의 발수제를 선정하여 사용하였다.

1. 열경화 온도

발수제 PADWC-3, -4, -7, -12를 단독 및 수지병용 처리한 것의 열경화 온도와 초기발수도와를 관계를 Fig. 1에 나타내었다. 단독 및 수지병용 처리시에 발수제 모두 150~160℃에서 최고의 발수도를 나타내었고 130℃와 170℃를 전·후로 하여 발수도가 급격히 저하되었는데, 130℃ 이하에서 발수도가 저하된 것은 적정 열경화 온도에 미달함을 뜻하고, 170℃ 이상에서 발수도가 떨어지는 이유는 황변이 심하게 나타나는 것으로 보아 나일론 태피터의 울실의 물성변화가 일어나 인장강도 및 내수도 저하에 따른 현상으로 보여진다.

PADWC류 중에서 PADWC-7, -12는 PACWC-3, -4보다 발수효과가 떨어졌으며, 적정 열처리 온도는 150~160℃ 범위로 추정되었다.

2. 사용 농도

Fig. 2는 PADWC-3, -4, -7, -12의 사용 농도에 따른 초기 및 3회 세탁 후의 발수도를 나타낸 것인

데, 대체적으로 농도 3~5wt% 내에서 양호한 발수 효과를 나타내었고, 그 이상의 농도범위에서 발수도가 거의 일정하게 유지되는 점으로 미루어 적정 사용 농도는 3~5wt% 선으로 추정하였다.

3. 내세탁성

발수제를 면직물에 단독 또는 수지병용으로 처리한 후 초기 및 3회 세탁 후의 발수도를 측정한 결과를 Table 2에 표시하였다.

Table 1. Preparation of water repellents

Products	Materials							Blending conditions		η^f (cP)	
	Paraffin (g)	Micro-crystalline wax(g)	PTOE ^{a)} (g)	POOE ^{b)} (g)	POOA ^{c)} (g)	ODMAC ^{d)} (g)	DACDC ^{e)} (g)	Water (ml)	Temp. (°C)		Time (hr)
PADWC-1	70	5	3	6	1	ODMAC-1 50	10	250	80	1	—
PADWC-2	70	5	6	1	3	ODMAC-2 50	10	250	80	1	—
PADWC-3	70	5	6	3	1	ODMAC-1 50	10	250	80	1	3.0
PADWC-4	70	5	6	3	1	ODMAC-2 50	10	250	80	1	3.4
PADWC-5	90	10	6	3	1	ODMAC-1 50	10	250	80	1	3.8
PADWC-6	90	10	6	3	1	ODMAC-2 50	10	250	80	1	—
PADWC-7	50	5	6	3	1	ODMAC-2 50	10	250	80	1	2.6
PADWC-8	70	5	6	3	1	ODMAC-1 60	10	250	80	1	3.9
PADWC-9	70	5	6	3	1	ODMAC-2 60	10	250	80	1	4.1
PADWC-10	70	5	6	3	1	ODMAC-2 40	10	250	80	1	2.8
PADWC-11	70	5	6	3	1	ODMAC-2 50	20	250	80	1	—
PADWC-12	70	5	6	3	1	ODMAC-2 50	5	250	80	1	3.4

^{a)}PTOE : PEG #400-tall oil ester

^{b)}POOE : polyoxyethylene(8) octadecyl ether

^{c)}POOA : polyoxyethylene(2) octadecyl amine

^{d)}ODMAC : quaternized octadecyl methacrylate-2-diethylaminoethyl methacrylate copolymer

^{e)}DACDC : quaternized fatty carbamide

^{f)}Measured by cone-plate viscometer with 30% water solution of PADWC at 25°C

Table 2. Effects of laundering on water repellency

Water repellents		PADWC-3	PADWC-4	PADWC-7
Testing conditions				
Independent treatment	Initial	90 ⁺	90 ⁻	80 ⁺
	After 3 times washing	90	90 ⁻	80
Conjunct treatment ^{a)}	Initial	90	80 ⁺	80
	After 3 times washing	90 ⁻	80	80 ⁻
Conjunct treatment ^{b)}	Initial	90	80 ⁺	80
	After 3 times washing	90 ⁻	80	80

^{a)} Addition of control resin only

^{b)} Addition of control resin and base resin

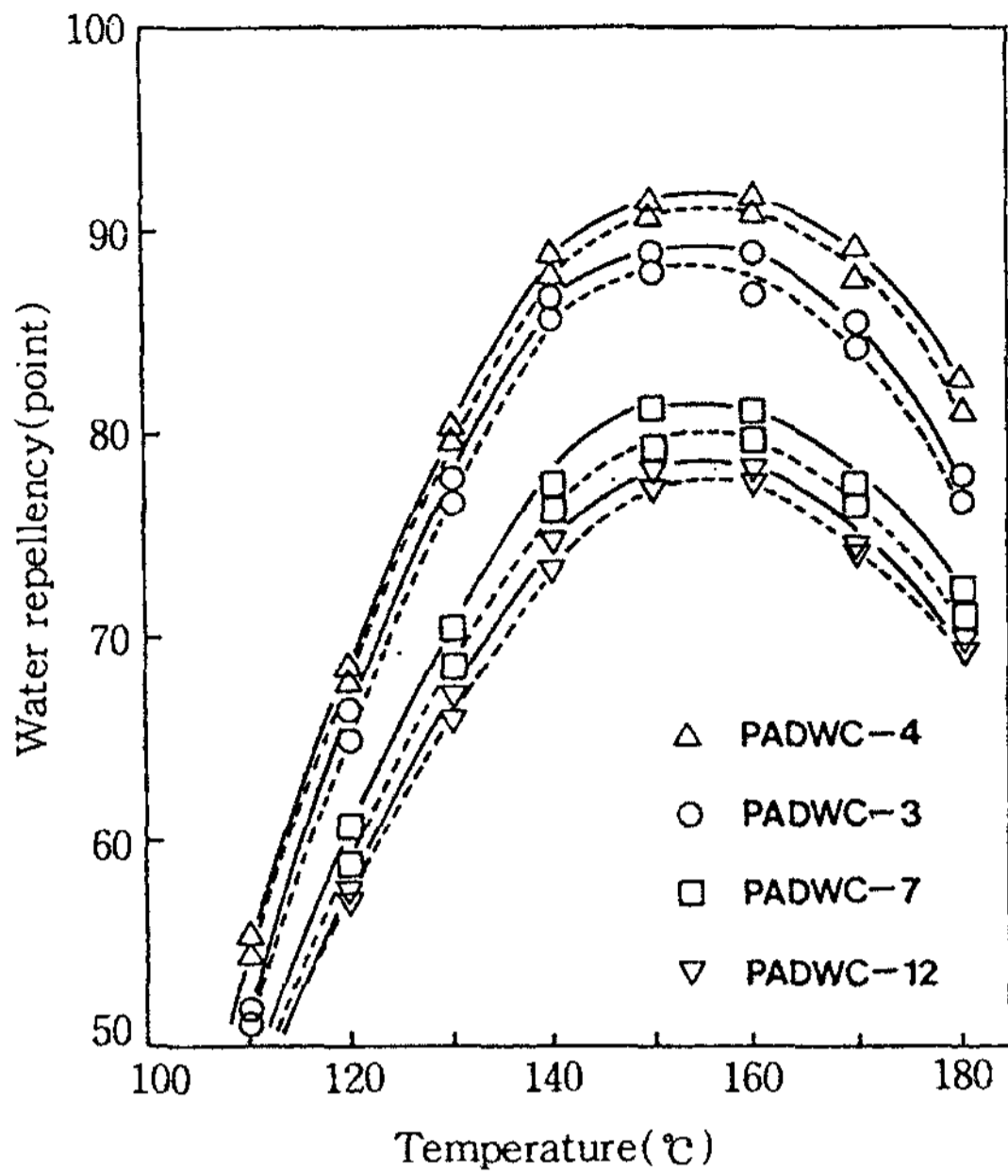


Fig. 1. Effects of curing temperature on initial water repellency of nylon taffeta treated with PADWC. Solid line and dotted line refer to independent treatment and conjunct treatment, respectively.

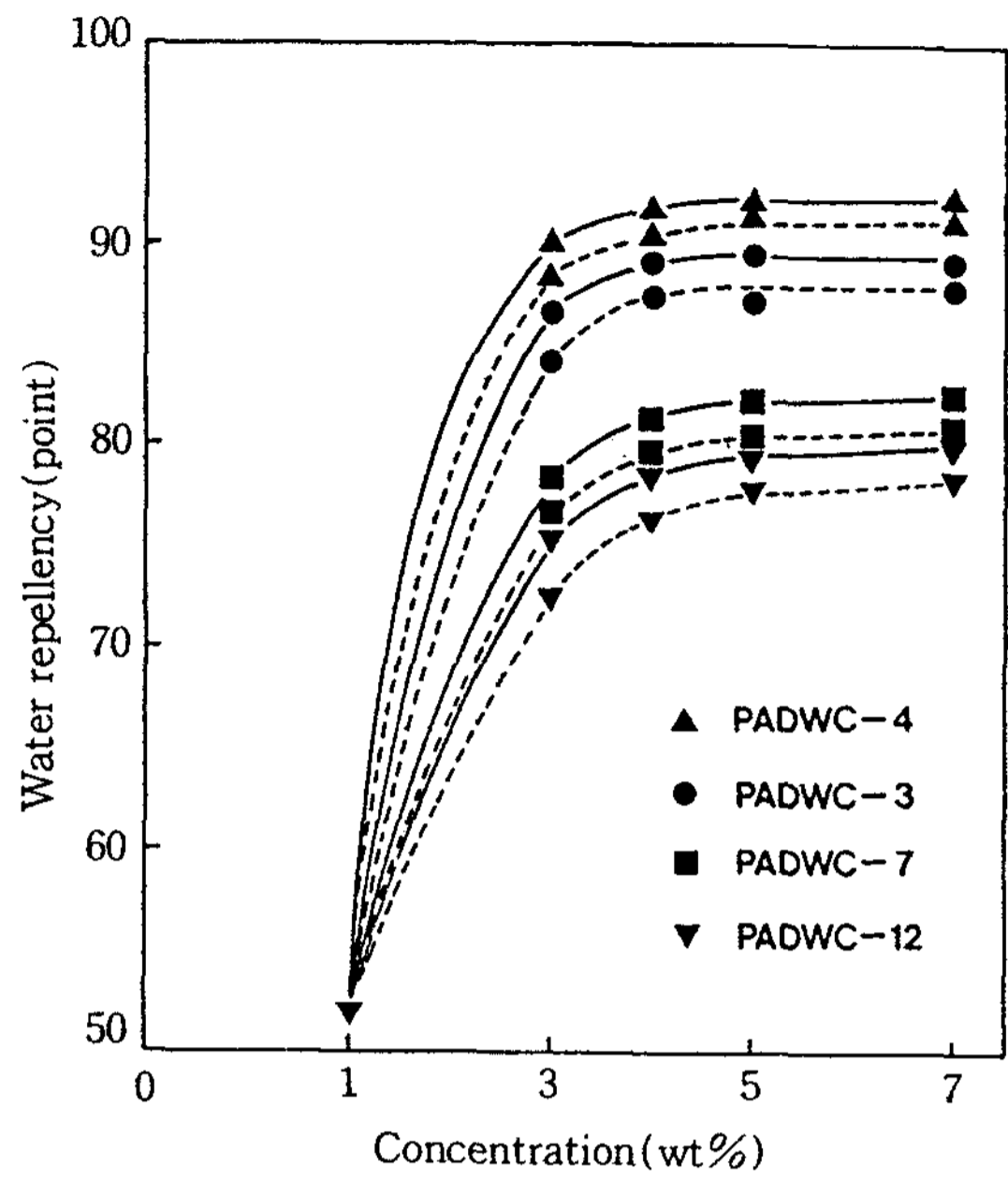


Fig. 2. Relations between concentration of water repellents and water repellency of nylon taffeta. Solid line and dotted line refer to initial and after 3 times washing, respectively.

단독 및 수지병용 처리시 초기발수도가 PADWC-3과 -4에서는 80⁺~90⁺ 정도, PADWC-7에서는 80~80⁺를 각각 나타내었고, 3회 세탁 후의 발수도는 PADWC-3, -4에서는 80~90 정도, PADWC-7에서는 80⁻~80로서 발수도 차이가 ±5인 것으로 보아 내세탁성 즉, 내구성이 강함을 알 수 있었다.

4. 방추도 및 인열강도

발수제로서 발수처리한 면직물로 방추도 및 인열강도를 측정된 결과를 Table 3에 표시하였다. 경·위사의 각 측정치를 비교해 볼 때 PADWC-3과 -4의 경우는 발수제를 처리한 직물이 원시료 직물보다 방추도 및 인열강도가 오히려 향상되었는데, 이것은 DACDC 화합물 자체의 우수한 유연효과에 기인한 것으로 짐작된다. PADWC-7과 -12의 경우는 PADWC-3, -4와 비교하여 인열강도 값은 감소하고 방추도 값은 증가되었는데, 이는 왁스량 및 DACDC 양의 감소로 인한 유연성 저하현상에서 생기는 것으로 추정된다. 대체적으로 발수제와 수지병용해서 처리

시 방추도 및 인열강도가 향상됨을 알 수 있었다.

IV. 결 론

나일론 섬유용 내구유연발수제를 제조할 목적으로 제1, 2보에서 이미 합성된 화합물 즉, 발수제의 모체 수지로서 octadecyl methacrylate-2-diethylaminoethyl methacrylate 공중합체의 제4급화물과 유연도와 내수도 증진을 위하여 fatty carbamide의 제4급화물을 택하였다. 여기에 왁스류와 왁스용 유화제들을 여러 비율로 블렌드시켜 발수제 PADWC를 제조한 다음, 이들의 나일론 태피터에 대한 내구유연 발수제로서의 공업적 응용면에 관해서 실험한 결과 다음의 결론을 얻었다.

제조된 발수제는 단독 및 수지병용 처리가 가능하였고, 적정 열경화 온도는 150~160°C였으며, 적정 사용 농도는 3~5wt%였다. 단독 및 수지병용 처리시 어느 경우에도 나일론 태피터 시료의 초기발수도와 3회 세탁 후의 발수도 간에는 큰 변화가 없어서

Table 3. Crease recovery and tear strength of nylon taffeta treated with synthesized water repellents

Types	Kinds of tests	Crease recovery (%)	Tear strength (g)
B-1 ^{a)}	W	82.0	1630.6
	F	80.1	1325.5
B-2 ^{b)}	W	90.5	1504.7
	F	82.7	1140.7
PADWC-3 +Resin ^{c)}	W	77.4	1746.8
	F	88.3	1260.4
PADWC-4 +Resin ^{c)}	W	85.5	1696.3
	F	83.6	1280.7
PADWC-7 +Resin	W	88.2	1599.8
	F	82.0	1240.1
PADWC-12 +Resin	W	87.9	1587.5
	F	83.1	1241.8

^{a)}Original fiber not treated with water repellents and resin

^{b)}Fiber treated with resin only

^{c)}Resin: Mixture of Permafresh LK-S and Beckamine MA-N

내구성발수제임이 입증되었으며, PADWC-3과 -4의 발수도는 90 정도로 나타내었다. 또한 시료에 발수처리한 후의 방추도와 인열강도 값을 서로 비교해 볼 때 제조된 발수제는 상당한 유연효과를 지니고 있음을 알았다.

문헌

1. Plueddemann, E. P.: U. S. Patent, 4, 617, 057A(1986)
2. Nishino, A. and Kondo, Y.: Japan Kokai 86~239, 083(1986)
3. Kubota, K., Takahashi, M. and Katahira, Y.: Japan Kokai 86~251, 556(1986)
4. Voulgaridis, E.: *Holzforsch Holzverwert.*, **38**, 141(1986)
5. Fischer, K.: *Tinctoria*, **83**, 61(1986)
6. Park, H. S.: *J. Korean Soc. Text. Eng. Chem.*, **26**, 19(1989)
7. Miller, L. M.: *Am. Dyest. Repr.*, **42**, 435(1953)
8. Park, H. S.: *J. Korean Fiber Soc.*, **30**, 928(1993)
9. Allied Chem. Corp.: Brit. Patent, 1,533,030(1978)
10. Int. Wool Secretariat Tech.: *Text. Res. J.*, **53**, 329(1983)
11. Othmer, K.: "Encyclopedia of Chemical Technology", 3rd ed., p. 473, John Wiley & Sons Inc., New York(1984)
12. Moilliet, J. L: "Waterproofing and Water-repellency", pp.275~277, Elsevier Publishing Co., New York(1963)