

활성화 폴리에틸렌/왁스/아크릴 공중합체의 블렌드에 의한 내구유연발수제의 제조에 관한 연구(I)

신재현 · 김성계 · 박홍수

명지대학교 공과대학 화학공학과

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

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

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

(Received March, 12, 1996)

ABSTRACT

Durable softening water repellents such as PODCWs were prepared by blending cationized compound of poly(octadecyl methacrylate-co-2-diethylaminoethyl methacrylate), of which synthetic methods were reported in the previous paper, activated polyethylene, waxes, and emulsifiers. Water repellency of prepared PODCWs was measured by performing water repellent finish to various fabrics. PODCWs showed a good water repellency for P/C blended fabrics and their repelling tendency was in the order of P/C blended fabrics > cotton fabrics > nylon taffeta. The initial water repellencies of PODCW-1 and PODCW-2 were 100 and 100⁺ points, respectively, for P/C blended fabrics. And also, PODCW-1 and PODCW-2 were confirmed as durable water repellents with the results of making little difference of water repellency as ± 5 point after and before washing.

I. 서 론

소수성 구조인 합성섬유가 등장한 이래로 종래의 일시성 발수제 보다는 내구성 발수제에 관한 연구가 활발이 이루어져 왔는데, 최근에는 섬유의 관능성기와 화학적 결합을 이루어 직물에 내구성인 내세탁성 또는 내드라이크리닝성과 아울러 유연성을 겸비한 내구유연발수제¹⁻³⁾에 관한 연구가 많이 진행되고 있다.

내구유연발수제의 주성분으로는 주로 아크릴계 수

지가 많이 사용되는데, 이는 각종 수지 중 이 계통의 수지가 섬유가공용 수지로서 많이 쓰이고 물성 중에 내후성, 내유성 등이 우수하고 고분자 분자 중에 극성기를 임의로 쉽게 도입할 수 있는 장점을 가지고 있기 때문이다.⁴⁾

아크릴계 내구유연발수제에 관한 연구로는 Hua⁵⁾가 polyacrylate를 실리콘 고무와 블렌드하여 발수제를 제조하였고, Chujo 등⁶⁾은 poly(perfluoroalkylethyl acrylate)를 합성하여 나일론 직물에 발수처리 하였으며, 저자는 전보^{7, 8)}에서 긴사슬의 친수성기를 가진

아크릴 공중합체에 지방산 카르바미드 및 왁스 등을 블렌드하여 내구유연발수제를 제조한 다음 각종 직물에 발수처리를 하였다.

한편 Yoshida 등⁹⁾은 chlorosulfonated polyethylene을 직물에 처리시 유연평활성이 우수하고, 우아한 태(촉감)를 지녀 인열강도와 마모강도의 저하를 방지함과 더불어 백도(whiteness) 저해가 없으며 내세탁성이 좋은 물성을 갖는다고 밝힌 바 있다.

따라서 본 연구에서는 위에서 소개한 전보⁷⁾의 방법에 따라 발수제의 모체수지로서 양이온화 poly(octadecyl methacrylate-2-diethylaminoethyl methacrylate)를 얻고서, 여기에 활성화 폴리에틸렌, 왁스 및 왁스용 유화제 등을 블렌드하여 발수제를 제조하였다.

제조된 발수제를 각종 직물에 발수처리를 한 후 제반 물성시험을 거쳐 발수성 및 그에 따른 내구성 등을 알아보았다.

II. 재료 및 방법

1. 시 약

활성화 폴리에틸렌(APE)은 Texas Eastman사제 (Epolene wax : 연화점 106°C, acid number 15, \bar{M}_w 6100, \bar{M}_n 1700) 정제품을, 파라핀(mp 60°C)과 microcrystalline wax(mp 87°C)는 Junsei Chemical사제 1급시약을 각각 그대로 사용하였다. 모노머인 octadecyl methacrylate(ODM)과 2-diethylaminoethyl methacrylate(DAM)는 Tokyo Kasei사제 1급시약을 묽은 Na₂SO₃ 수용액, 5% NaOH 수용액, 20%의 NaCl 수용액의 순서로 세척하고서 무수 Na₂SO₄ 상에서 24시간 건조 후 40°C에서 감압증류한 것을 사용하였다.

유화제로서 polyoxyethylene(POE)(8) octyl ether(POE-8)는 한국포리올사제(Konion OT-8, 구름점 72~76°C, OH가 110~122, HLB 14.6), POE(2) octadecyl amine(POA-2)은 Nippon Oil & Fats사제(Nissan Nymeen S-202, 아민가 159±7, HLB 4.9) 및 polyethylene glycol(PEG)-400 tall oil ester(PTO)(명지대 화공과 고분자연구실 합성품,⁷⁾ HLB 11.4)의 3종류를 사용하였다.

2. Poly(ODM-co-DAM)의 합성

ODM과 DAM에 의한 공중합체의 합성은 이미 밝혀진 전보⁷⁾의 방법에 따라서 합성하였는데, 본 연구에서의 이해를 돕기 위해서 간단히 열거하면 다음과 같다.

4구 플라스크에 ODM 33.9g(0.10mol)과 DAM 22.2g(0.12mol)을 넣고 수용성 촉매인 K₂S₂O₈ 0.6g을 물 54mL에 용해시킨 것을 가한 후 N₂를 기류하에 90°C에서 4시간 반응시켜서 유백색의 paste상 공중합체 poly(ODM-co-DAM)-1(전화율 80%, η_{int} 0.14)을 얻었다. 정제는 먼저 폴리머를 THF에 용해시킨 후 다량의 벤젠에 침전시켜 25°C, 3mmHg 하에서 진공 건조시켰다.

또한 [DAM]/[ODM]의 몰농도비 값을 1.2, 1.3으로 변화시키고 나머지 조작용 위와 같게 하여 poly(ODM-co-DAM)-2(전화율 86%, η_{int} 0.16)와 poly(ODM-co-DAM)-3(전화율 85%, η_{int} 0.18)을 각각 합성하였고, 별도로 [DAM]/[ODM]의 몰농도비 값을 1.2로 고정하고 반응조건을 저온인 85°C에서 6시간 반응시켜서 poly(ODM-co-DAM)-4(전화율 70%, η_{int} 0.04)를 얻었다.

3. Poly(ODM-co-DAM)의 양이온화

역시 전보의 방법에 의거하여 합성하였다. Poly(ODM-co-DAM)-1 50g과 디옥산 100mL를 넣고서 50°C로 가온하여 내용물을 완전 용해시킨 후 동 온도에서 아세트산 7g을 약 30분간을 걸쳐 적하하고 계속해서 6시간 반응을 숙성시켜서 양이온화 하였다. 물에 유화되는 것을 반응종말점으로 하여 반응을 증가시키고 20°C로 냉각하여 석출된 내용물을 여과한 후 다량의 벤젠에 침전시키고 30°C, 5mmHg 하에서 진공 건조하여 흰색 점조상의 poly(ODM-co-DAM)-1의 양이온화물 PODC-1을 얻었다.

Poly(ODM-co-DAM)-2, -3, -4의 양이온화도 위와 같게 하여 각각의 양이온화물 PODC-2, PODC-3, PODC-4를 얻었다.

4. 발수제원액의 제조

500mL의 4구 플라스크에 파라핀 50g과 microc-

rystalline wax 5g을 넣고 유화제 POE-8 2.5g, POA-2 3.0g 및 PTO 0.5g을 취하여 60°C에서 완전 용융시킨 다음 PODC 70g과 APE 7g을 가하고 80°C로 가온하여 용융시킨 후 80°C 온수 160mL를 맹렬히 교반하면서 1시간 동안 서서히 가해서 점도 1.7~3.8 cP(30% 수용액상에서)의 균일한 유백색 점조액상 발수제 PODCW를 얻었다.

5. 점도 측정

발수제의 점도는 Cone-plate viscometer(ELD형)를 사용하여 측정하였는데, 측정온도는 25°C였고 시료는 30% 수용액으로 희석하여서 측정하였다.

6. 발수가공

발수제 PODCW를 정련표백된 면직물(30Ne×36Ne), 나일론 태피터(70d/17f×70d/24f) 및 폴리에스테르/면(P/C) 혼방직물(65/35) 시료에 다음과 같이 배합 및 발수가공을 하였다.

배합에 있어서 발수제 용액의 조성은 발수제 각 4g씩을 취하고 물을 가하여 전체를 100g으로 만들었다.

발수가공은 위에서 배합된 발수제 용액을 사용하여 30°C에서 2분간 1dip, 1nip padder로 2회 padding하는 조건으로 하였는데, padding은 Pneumatic Heavy Pader(Uenoyama Kiko사제, 공기압 착형)로 면직물은 1.2kg/cm², 나일론 태피터는 3.5kg/cm² 및 P/C 혼방직물은 2.0kg/cm²의 조건으로 wet

pick-up이 면직물 80%, 나일론 태피터 40%, P/C 혼방직물 80%가 되도록 하였다. 예비건조는 열풍식 순환건조기(Lewis Corporation사제)로서 100°C에서 5분간 하였으며, 열경화는 Flat Bed Press(Toyo Seiki Seisaku-sho제)로서 150°C에서 5분간 하였다.

7. 발수 및 세탁시험

발수가공된 시료의 발수도(KS K 0590) 측정은 Spray Tester(환원기계제작소, HS-045형)로서, 세탁시험(KS M 8267)은 S.J.K. Laundry Tester(Showa Juki사제)를 사용하여 AOS계 세제 2g/L의 세정액에서 액량비 30:1로 40°C에서 10분간 실시하였다.

III. 결과 및 고찰

발수제의 모체수지인 poly(ODM-co-DAM)의 합성과 동 공중합체를 물에 유화시키기 위하여 아세트산으로 제4급 암모늄화시킨 poly(ODM-co-DAM)의 양이온화물의 합성에 관해서는 전보에서 이미 보고한 바 있기 때문에, 본 연구에서는 그에 관한 합성과정과 구조확인 등을 생략하였다.

1. 발수제 원액의 유화안정성

발수제의 원액 제조 배합비의 내용을 Table 1에 표시하였는데, 왁스량과 유화제량을 일정하게 두고서 모

Table 1. Preparation of water repellents

Products	Materials						Blending conditions				η* (cP)
	Paraffin (g)	Microcrystalline 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 30% water solution of PODCW at 25°C.

체수지인 PODCW량과 APE의 양을 변화시켜 가면서 발수제 원액의 물에 대한 유화안정성을 살펴보았다.

파라핀은 평활성, 내수성 및 발수성을 부여¹⁰⁾ 하기 위하여 사용하였고, microcrystalline wax는 오일에 대한 친화력을 증진시키기 위함이다.¹¹⁾ 또한 POE-8, POA-2, PTO의 3종류는 왁스용 유화제로서, APE는 K로서 폴리에틸렌을 일부 검화시킨 것인데 물에서 유화가 가능하고 주로 면, 레이온 및 합성섬유 혼방품에 대하여 우수한 유연평활성, 가봉성, 내마모성을 나타내고 slip성 방지능도 지니고 있기 때문에⁹⁾ 각각 선정하였다.

Table 1에서 왁스량을 55g으로 고정시킨 것은 왁스량이 적으면 내수도 저하현상을 가져오고 반대로 왁스량이 많으면 직물에 처리 후 장시간이 지나면 서서히 섬유 울실이 약해지기 때문이다. 3종류의 유화제 사용량을 일정하게 한 것은 왁스의 유화작용에 필요한 적정 HLB값 선정에 따른 것으로서 Griffin의 고안식¹²⁾에 의한 3종류 유화제의 혼합 HLB값은 9.48로 나타났고, 이 범위내에서 왁스류가 O/W형 유화를 잘 일으킴을 알 수 있었다.¹¹⁾

또한 반응온도를 80°C로 일정하게 유지시킨 것은 안정한 유화상태의 지속 때문이다. 즉 80°C 이상의 고온에서는 유화제인 PTO는 고온용 유화제이기 때문에 유화력이 비교적 안정하나, POE-8과 POA-2는 90°C 이상에서 자체내 구조 속의 산화에틸렌(EO) 회합체가 분열되어 유화상태를 불량하게 만들고 100°C 이상의 고온에서는 유화력이 파괴되어 유화제로서 고동을 못하는 것으로 알려져 있다.¹³⁾ 반면에 80°C 이하의 저온에서는 내용물의 블렌드가 원만히 잘 이루어지지 못하였다.

Table 1의 PODCW-1에서 -4까지는 유화안정성 뿐만 아니라 -5°C에서의 냉각안정성도 양호하였으나, PODCW-4의 경우 점도값이 저하되었는데 이는 모체수지인 poly(ODM-co-DAM)-4의 고유점성도 값이 극히 낮은 것과 연관성이 있는 것으로 생각된다. PODCW-5와 -6은 모체수지인 PODC-2의 양을 변화시킨 것인데 PODCW-5는 PODC-2 양의 증가로 인하여 15°C 이하에서 두개의 층으로 분리되었고, PODC-2양이 감소된 PODCW-6은 대체로 유화상태

가 안정하였다. PODCW-7과 -8은 APE 양을 변화시킨 것인데 PODCW-1과 비교하여 APE양이 2배인 PODCW-7은 상용성이 나빠서 20°C에서 분리되었고, APE를 적게 취한 PODCW-8은 내용물이 비교적 안정하였으나 유연효과가 저하됨을 확인하였다.

따라서 위의 결과를 보아 유화안정성이 양호한 발수제 원액은 PODCW-1, -2, -3, -4와 PODCW-6임을 알았다.

2. 각종 직물에 대한 발수도 비교검토

일찍이 Slowinske¹⁴⁾가 AATCC spray법에 의해 발수도를 측정한 이래로, 일부 Swiss Standard¹⁵⁾법이 나 접촉각¹⁶⁾ 측정으로 발수도를 진단하기도 하였으나 측정시 오차가 심하여 결국 위의 spray법보다 더 좋은 측정법이 아직까지 출현치 못하고 있는 실정이다. 따라서 본 실험에서는 AATCC spray법으로 발수도를 측정하였다.

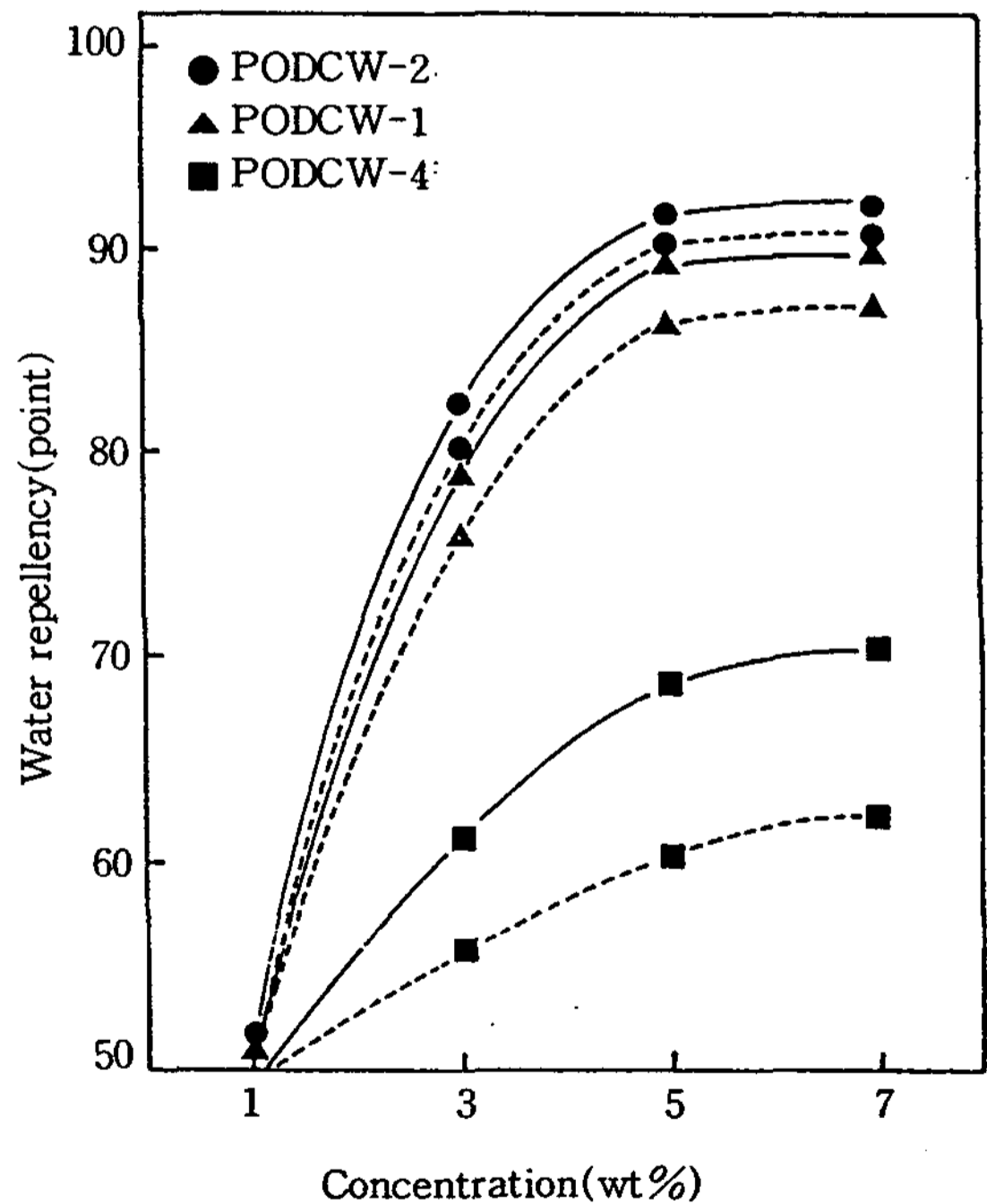


Fig. 1. Relations between treating concentration and water repellency of cotton fabrics treated with water repellents: solid line(initial), dotted line(after 3 times washing).

발수가공에 필요한 발수제는 앞절에서의 발수제 원액 제조 중 PODCW-1, -2 및 -4의 3종류를 선정하였고, 발수가공된 각종 직물의 발수도 변화를 초기 및 3회 세탁 후로 구분하여 플롯한 것을 Fig. 1~3에 나타내었다.

Fig. 1은 각종 발수제를 면직물에 처리한 다음 초기 및 3회 세탁 후의 발수도 변화를 살펴본 것인데, 적정 사용농도는 5%선이었고, PODCW-1과 -2는 초기발수도가 90⁻와 90⁺를 나타내어 비교적 양호하였으나 PODCW-4는 발수도가 현저하게 저하되었다. 이는 모체수지 poly(ODM-co-DAM)-4와 관계가 있는 것으로서, 동 모체수지 제조시에 반응이 최적조건에 미달하여 제대로 공중합체가 형성되지 못한 결과로서 이러한 현상이 생겼다고 해석된다. 또한 3회 세탁 후의 발수도 값을 미루어 PODCW-1과 -2는 내세탁성, 즉 내구성이 좋음을 알 수 있었다.

Fig. 2와 Fig. 3은 나일론 태피터와 P/C 혼방직물

에 각각 처리한 결과인데, 나일론 태피터에서 PODCW-1과 -2의 초기발수도는 80과 80⁺이었고, P/C 혼방직물에서는 100⁻와 100⁺을 각각 나타내어 3종류의 직물 중 P/C 혼방직물 쪽의 발수도가 가장 좋음을 알았다. 또한 Fig. 2~3에서의 내세탁성은 Fig. 1과 거의 비슷한 양상을 나타내어 PODCW-1과 -2는 상당한 내구성을 지님을 확인하였다.

IV. 결 론

전보의 방법에 따라 발수제의 모체수지인 양이온화 poly(octadecyl methacrylate-co-2-diethylaminoethyl methacrylate)를 얻고서, 여기에 활성화 폴리에틸렌, 왁스 및 왁스용 유화제 등을 블렌드하여 발수제 원액인 PODCW를 제조하였다. 제조된 PODCW를 각종 직물에 발수가공한 후에 발수도를 측정하여 비교검토 함으로써 다음의 결론을 얻었다.

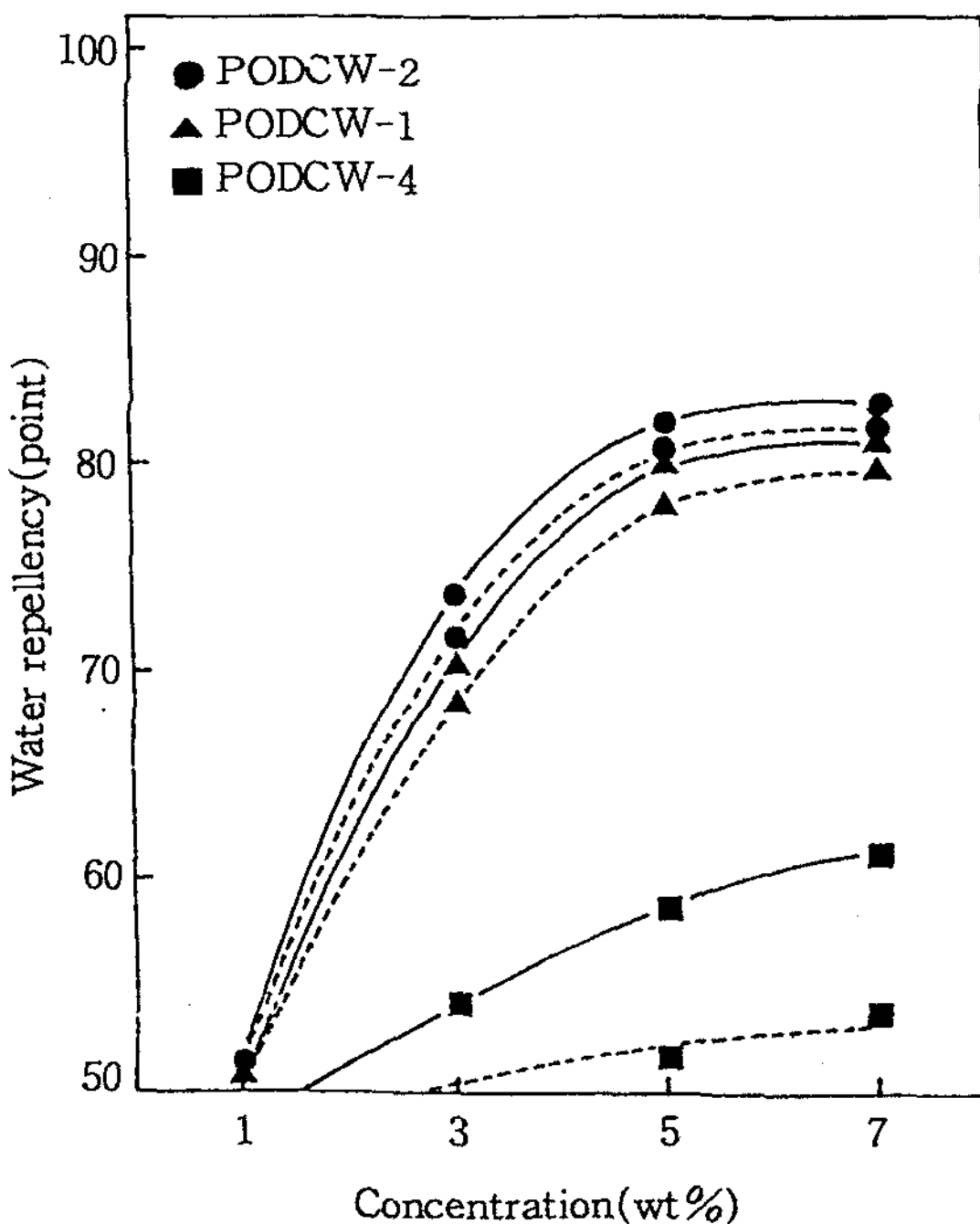


Fig. 2. Relations between treating concentration and water repellency of nylon taffeta treated with water repellents: solid line(initial), dotted line(after 3 times washing).

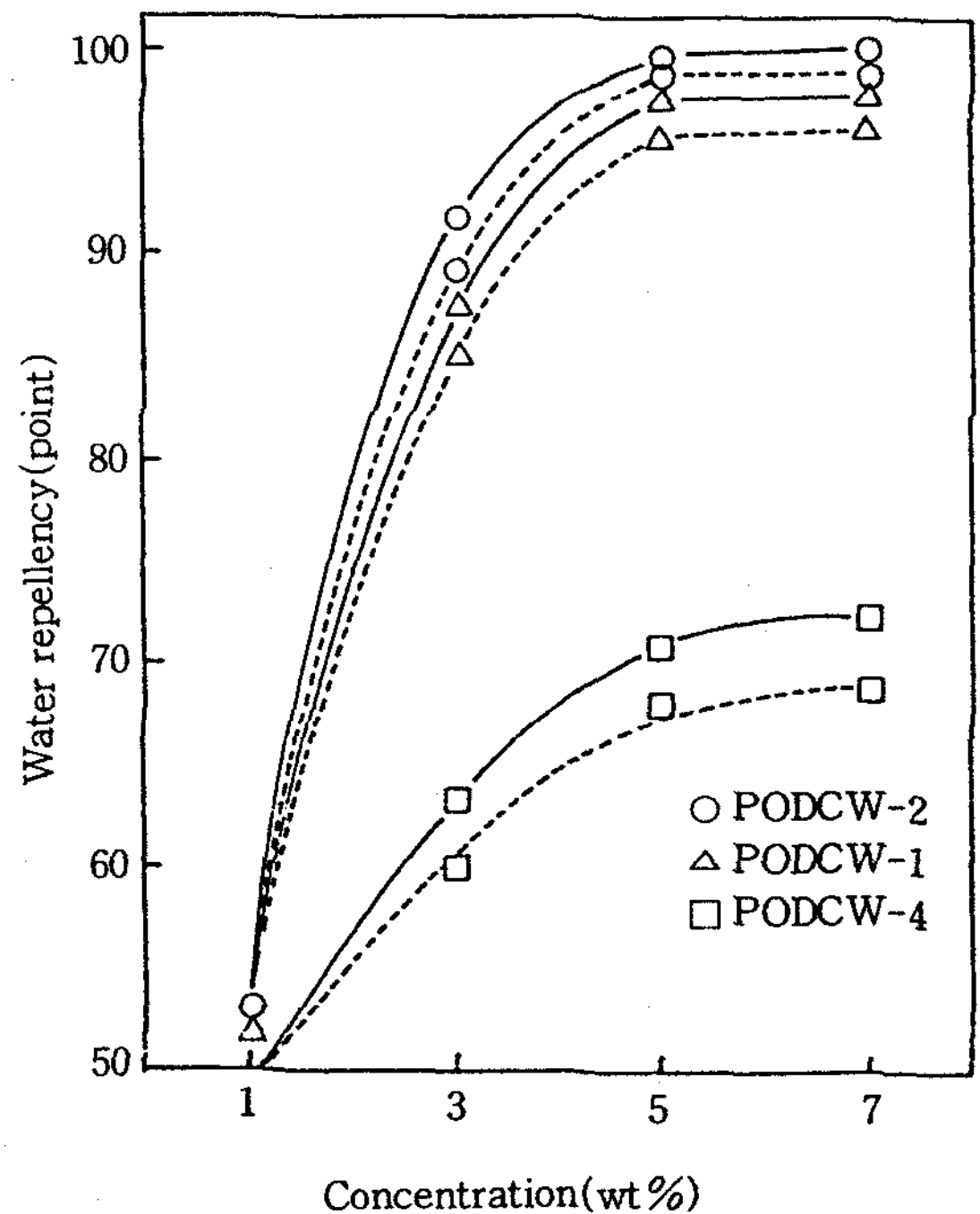


Fig. 3. Relations between treating concentration and water repellency of P/C blended fabrics treated with water repellents: solid line(initial), dotted line(after 3 times washing).

1. 유화안정성이 양호한 발수제 원액은 PODCW-1, -2, -3, -4와 PODCW-6이었다.
2. 각종 직물에 대한 발수가공 후 발수도 측정결과 P/C 혼방직물 > 면직물 > 나일론 태피터의 순서로 발수효과가 좋게 나타나 PODCW류는 P/C 혼방직물용 발수제임이 밝혀졌다.
3. P/C 혼방물에 있어서 PODCW-1과 -2의 초기 발수도는 100⁻와 100을 각각 나타내어 좋은 발수효과를 보여주었다.
4. PODCW-1과 -2의 초기발수도의 3회 세탁 후의 발수도 간에는 ± 5 정도의 차이가 생겨 PODCW-1과 -2는 내구성 발수제임이 입증되었다.

문 헌

1. Fite, F. J : *J. Text. Inst.*, 84, 582(1993)
2. Schmidt, G. : *Tenside Surfactants Deterg.*, 27, 324(1990).
3. Fischer, K. : *Tinctoria*, 83, 61(1986).
4. Park, H. S. : *Polymer(Korea)*, 9, 277(1985).
5. Hua, Z. : *J. China Text. Univ. Engl. Ed.*, 9, 20(1992).
6. Chujo, Y., Hiraiwa, A., Kobayashi, H. and Yamashita, Y. : *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 26, 2991(1988)
7. Park, H. S. : *J. Korean Soc. Text. Eng. Chem.*, 26, 19(1989).
8. Park, H. S. : *J. Korean Fiber Soc.*, 30, 328(1993)
9. Yoshida, S. Ishikawa, K. and Masuda, Y. : *Jap. Patent*, 275480 A2(1986).
10. 刈米孝夫, : “界面活性劑の性質と應用”, 2nd ed., pp. 138~139, 講談社サイエンティフィフ, 東京(1985).
11. Othmer, K. : “Encyclopedia of Chemical Technology”, 3rd ed., p. 473, John Wiley & Sons Inc., New York(1984).
12. 西一朗, 今井恰知朗, 笠井正威 : “界面活性劑便賢”, 18th ed., pp. 307~312, 産業圖書, 東京(1979).
13. Benerito, R. R. and Singleton, W. S. : *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 33, 364(1956).
14. Slowinske, G. A. : *Am. Dyest. Rept.*, 30, 6(1941).
15. Günter, R. : “Wasserdichtmachen in Rezeptform”, p. 136, Lapp-Velag, München-Gladbach(1957).
16. Kim, Y. K., Park, C. H. and Park, H. S. : *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 6, 93(1995).