

Epoxy 및 Siloxane Emulsion 처리가 견직물의 방추성에 미치는 영향

장병호 · 신광호* · 이병학**

성균관대학교 공과대학 섬유공학과

*한국기술교육대학 산업기술연구소

**단국대학교 공과대학 공업화학과

(1993. 2. 9 접수)

The Effect of Epoxy and Epoxy-Siloxane Emulsion Treatment on the Anticrease Property of Silk Fabrics

Byoung Ho Chang, Kwang Ho Shin* and Byoung Hak Lee**

Department of Textile Engineering, Sung Kyun Kwan University, Suwon 440-746, Korea

*Korea Institute of Technology and Education, Cheonan 333-860, Korea

**Department of Chemical Technology, Dankook University, Cheonan 330-180, Korea

(Received February 9, 1993)

Abstract—Epoxy compound was synthesized from bisphenol-A with epichlorohydrine. Epoxy compound and siloxane were emulsified conjugative one or another. The water repellency of silk fabrics was also highly improved by the treatment of epoxy-siloxane mixed emulsions containing stannic chloride and zirconium oxychloride.

The maximum wrinkle recovery was obtained from the fabrics treated under the condition 2.5%-epoxy-siloxane emulsion at 160°C. The breaking elongation, the reflectance, the tensile strength and the bending properties of silk fabrics were not degraded severely by the treatment of epoxy-siloxane emulsion.

1. 서 론

견직물은 촉감, 보온성, 광택 등이 여러 직물종보다 진귀한 것으로 알려져 있는 반면, 내알카리성, 내황갈변성, 방추성, 방오성 등이 취약한 결점을 가지고 있어서 장애를 주는 요인으로 지적되고 있다.^{1,2)} 이러한 문제들은 특히 섬유가공시 그 영향이 두드러지게 나타나고 있는데, 이를 보완하기 위하여 섬유의 개질방법이 이용되고 있다.³⁾

견섬유의 피브로인의 폴리펩티드구조는 수소결합을 하고 있기 때문에, 견섬유를 화학적 처리제나 수지류로 처리하면 일종의 가교결합이 일어나 발수

성 및 방추성이 개선되어진다고 알려져 있다.⁴⁾

본 연구에서는 견섬유의 발수성, 방추성 및 유연성을 향상시키고 기타 물성에 미치는 섬유가공제의 효과를 연구하는데 목적을 가지고, Epoxy 화합물을 합성하고 여기에 polysiloxane 류를 첨가한 epoxy-siloxane emulsion을 제조하였다. 또한 제조한 epoxy emulsion으로 견섬유를 처리했을 때, 발수성, 방추성, 방오성 및 유연성에 미치는 영향을 검토하였으며, 기타 물성에 미치는 영향을 함께 검토하였다.

2. 실험

2.1 시 료

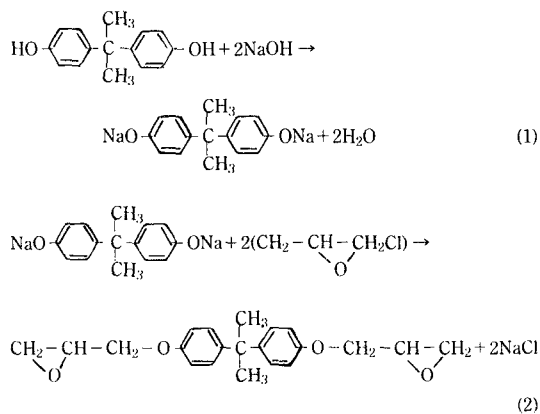
견직포는 Table 1에 나타낸 바와 같은 견직물 (KSK 0905)를 사용하였다.

2.2 시 약

Methyl dichlorohydroxilane은 일본(순정화학) 1급을 사용하였고, ethyl ether은 일본(순정화학) 1급, Bisphenol-A은 일본(관동화학) 특급, epichlorophydrine은 일본(순정화학) 특급, sodium bicarbonate은 일본(관동화학) 특급, zirconium oxychloride은 일본(태광순양) 특급, polyoxyethylene sorbitan monooleate는 일본(순정화학) 1급을 사용하였다.

2.3 Epoxy compound 합성

Bisphenol-A 0.25몰과 10%-NaOH 0.35몰을 저온에서 용해하여 용해시킨 후, 여기에 epichlorophydrine 89 ml를 서서히 첨가하면서 50°C를 넘지 않는 온도에서 반응시킨 후, 방치하였다가 분리하여 온수로 세척하여 건조한 후 Epoxy compound(이하 E. C.라 칭함)를 얻었다. 반응식은 다음 Scheme 1과 같다.



Scheme 1.

Table 1. Characteristics of fabric

Weave	Yarn number		Fabric count		Weight (g/m ²)
	Warp	Weft	Warp (ends/5 cm)	Weft (picks/5 cm)	
Plain	21d	21d/2	276	192	25.1

2.4 Epoxy 혼합 emulsion의 조제

앞에서 합성한 PMHS, PDMS 및 Epoxy 화합물로 Table 2와 같은 조성의 emulsion을 만들었다. 예비 실험결과 Table 2와 같이 조제한 Epoxy 혼합 에멀전(이하 EE라 칭한다) 중에서 Code-B가 우수하였으므로 Code-B의 혼합 emulsion을 농도를 0.5%, 1, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0 및 3.5%가 되도록 조정하여 다시 Table 3, 4와 같은 처리액을 만들었다.

2.5 Epoxy 혼합 emulsion의 처리

Table 3와 4의 처방으로 시험포 3매씩 상온에서 5분간 침지시킨 후, Padder로 Pick-up 8%로 처리하여 각각 80, 100, 120, 140, 150, 160 및 180°C로 5~6분간 열처리한 다음, 0.5%의 중성세제로 50°C에서 3분간 Soaping한 후 세척하여, 발수도와 방추도의 시험용으로 사용하였다.

Table 2에서 제시된 EE 중 Code B의 혼합 emulsion의 농도가 1~10% 되게 만들어, 앞에서의 방법과 같이 처리하여 얻은 시험포는, 인장강신도, 표면반사율, 굽힘강도, 통기성 시험 및 SEM 관찰용으로 사용하였다.

2.6 견직물의 물성 시험

2.6.1 발수도 시험

발수도 시험은 발수제로 처리한 시험포를 10회

Table 2. Composition of epoxy mixed emulsion

Code	A	B	C	D	E
Chemicals(wt.%)					
PMHS	30	25	20	15	10
PDMS	0	5	10	15	20
Epoxy compound	1	1	1	1	1
Polyoxyethylene sorbitan monooleate	1	1	1	1	1
H ₂ O	68	68	68	68	68
Total(%)	100	100	100	100	100

Table 3. Composition of treating solutions containing catalyst and stabilizer

Code		S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	S-6	S-7
Conc. of EE-B sol. (%)		0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5
Chemicals								
EE-B	(ml)	12	12	12	12	12	12	12
10% Zirconium								
Oxychloride	(ml)	1	1	1	1	1	1	1
10% SnCl ₂	(ml)	2	2	2	2	2	2	2
H ₂ O	(ml)	85	85	85	85	85	85	85
Total	(ml)	100	100	100	100	100	100	100

Table 4. Composition of treating solutions without catalyst and stabilizer

Code		N-1	N-2	N-3	N-4	N-5	N-6	N-7
Conc. of EE-B sol. (%)		0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5
Chemicals								
EE-B	(ml)	12	12	12	12	12	12	12
10% Zirconium								
Oxychloride	(ml)	—	—	—	—	—	—	—
10% SnCl ₂	(ml)	—	—	—	—	—	—	—
H ₂ O	(ml)	88	88	88	88	88	88	88
Total	(ml)	100	100	100	100	100	100	100

세탁(KSK 0641)한 다음, 발수도시험기를 사용하여 발수도 시험(KSK 0590)의 방법에 따라 스프레이 시험법으로 수행하였으며, 발수도 판정은 시험포의 젖은 부분의 면적을 백분율로 환산하여 결정하였다.

2.6.2 방추도 시험

방추도 시험은 시험기(Monsnto형, 한원상사)를 사용하여, 개각도법(KSK 0550)의 방법에 따라 회복 각 α 를 측정하였고, 다음 식을 이용하여 방추도를 구하였다.

$$\text{방추도(Crease recovery)}(\%) = \frac{\alpha}{180} \times 100$$

2.6.3 인장강신도 시험

직물의 인장강신도 시험은 인장강신도 시험기(Instron 4204 C. R. E. type)를 사용하여 그래브법(KSK 0520)에 따라 수행하였다.

2.6.4 표면반사율 측정

표면반사율 측정⁵⁾은 Computer Color Matching System(Texicom, ICS사 제조)을 사용하여 표준색의

비교방법중 반사물체 측정방법(KSK 0066-4.3)에 준하여 3자극치의 Y값을 반사율로 하여 2회 평균치로 구하였다.

측정시 광원은 CIE 표준광원(Average Daylight)에 UV Filter를 사용하여 형광 표백제의 영향을 제거하였다.

2.6.5 굽힘강성(Bending rigidity) 시험

굽힘강성시험⁶⁾은 순굽힘 시험기(KES-FB2 KATO사)를 사용하여 폭 방향으로, 곡률 K는 $-2.5 \sim +2.5$ cm의 범위로 취하였고, 변형속도는 0.5 mm/sec로 하였다.

2.6.6 통기성 시험

통기성 시험은 Automatic Air Permeability Tester(KES-F8-API, KATO사)를 사용하여 수행하였다.

2.6.7 SEM의 관찰

전자현미경 표면관찰은 Coater(E 5000M Sputter Bio-Rod사)를 사용하여, 시험포의 경사를 뽑아내어 금피막을 입힌 뒤, JSM T 200(Joel사)으로 관찰하였으며, 주사 시간은 35초로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Epoxy compound의 분석

에피클로로히드린과 비스페놀-A와의 반응에 의해서 생성되는 EC의 분자량에 영향을 미치는 것은 에피클로로히드린의 몰수와 반응 온도이므로 에폭시화합물의 분자량을 적게 하기 위하여 에피클로로히드린의 양을 비스페놀 양의 기준치보다 다소 증가시켜 첨가하고, 반응 온도는 가급적 낮추어 반응을 진행시켰다. 즉 반응물의 에피클로로히드린과 비스페놀-A의 몰비는 2.2 : 1.5의 비율로, 반응 온도는 $50 \pm 5^\circ\text{C}$ 의 조건하에서 행하였으며, 그 결과 중합도 n 이 1~2 정도의 저중합도 생성물을 얻을 수 있었다. 에폭시 생성물은 반응 온도가 60°C 이상일 경우보다 큰 점성을 갖게 되며, 상온에서는 고무상으로 되는 현상이 특징이라고 밝혀진 연구결과^{9,10)}를 감안하면 유화액을 만들 때는 온도를 약간 높여주고 유화용 믹서(Homo mixer)를 사용하는 것이 이상적이라고 생각되었다.

3.2 Epoxy emulsion(EE)으로 처리한 견직물의 발수도 변화

Fig. 1과 2는 Table 3와 4에 의하여 제조한 EE 용액으로 시험포를 처리한 후, 열처리 온도를 80°C

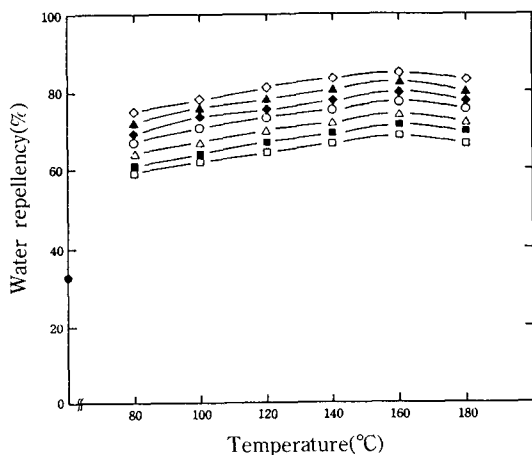


Fig. 1. Effect of heat treatment temperature on water repellency of the fabrics treated with EE containing catalyst.

● : Untreated, □ : S-1, ■ : S-2, △ : S-3, ▲ : S-4, ◇ : S-5, ◆ : S-6, ○ : S-7

부터 180°C 까지 달리하여 처리한 시험포의 발수도 시험결과를 나타낸 것이다. 이 두 그림의 내용을 열처리 온도 면에서 고찰하여 볼 때 온도가 160°C 일 때 가장 우수한 발수도를 나타내고 있으며, 또한 촉매제가 가해진 EE로 처리한 결과를 보이는 Fig. 1과, 촉매제를 가하지 않은 EE로 처리한 결과를 보이는 Fig. 2를 비교해 볼 때 Fig. 1의 경우가 발수도에 있어 일률적으로 18% 정도 크게 나타나고 있음을

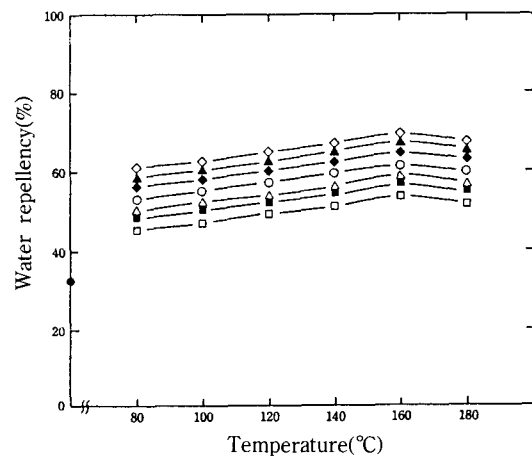


Fig. 2. Effect of heat treatment temperature on water repellency of the fabrics treated with EE without catalyst.

● : Untreated, □ : N-1, ■ : N-2, △ : N-3, ▲ : N-4, ◇ : N-5, ◆ : N-6, ○ : N-7

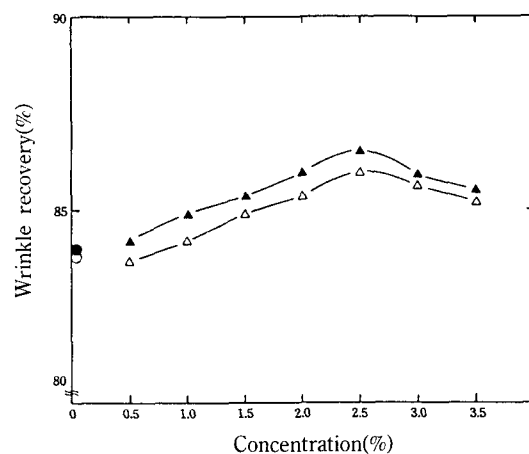


Fig. 3. Effect of EE concentration on wrinkle recovery of the fabrics treated at 80°C .

○ : Untreated Warp, ● : Untreated Weft, △ : warp, ▲ : weft

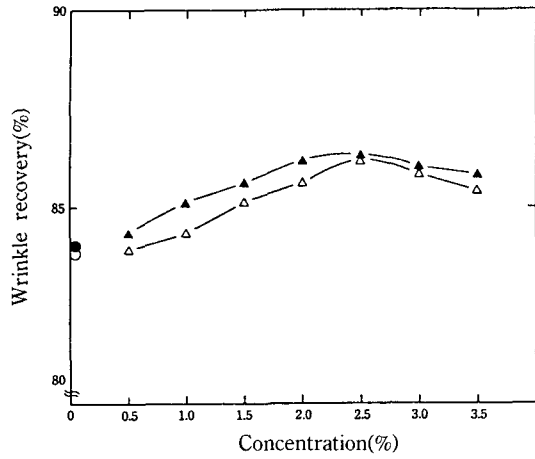


Fig. 4. Effect of EE concentration on wrinkle recovery of the fabrics treated at 100°C.
○ : Untreated Warp, ● : Untreated Weft, △ : warp, ▲ : weft

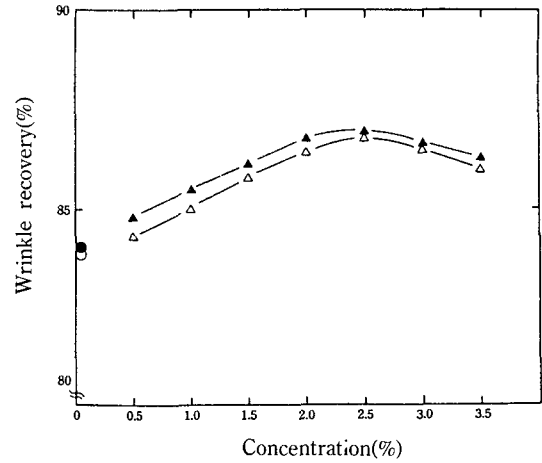


Fig. 5. Effect of EE concentration on wrinkle recovery of the fabrics treated at 120°C.
○ : Untreated Warp, ● : Untreated Weft, △ : warp, ▲ : weft

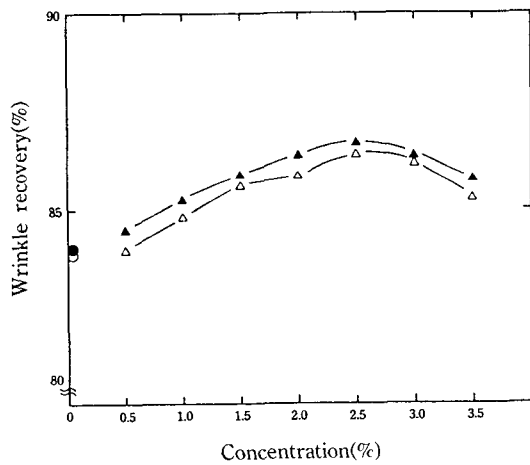


Fig. 6. Effect of EE concentration on wrinkle recovery of the fabrics treated at 140°C.
○ : Untreated Warp, ● : Untreated Weft, △ : warp, ▲ : weft

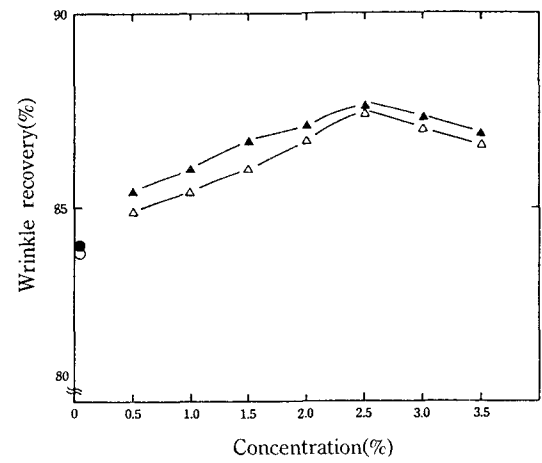


Fig. 7. Effect of EE concentration on wrinkle recovery of the fabrics treated at 160°C.
○ : Untreated Warp, ● : Untreated Weft, △ : warp, ▲ : weft

볼 수 있다. 이러한 결과는 이미 Wegler^{11,12)} 등의 보고서에도 밝혀져 있는 바와 같이 EE 용액 중에 들어 있는 무기금속 촉매가 발수도 향상에 크게 영향을 끼치고 있는 것으로 사료되었다.

3.3 EE로 처리한 견직물의 방추도 변화

Fig. 3~8은 Table 3의 조건으로 처리한 후, 열처

리 온도를 80°C부터 180°C까지 달리하면서 열처리 한 시험포의 방추도를 시험한 결과를 나타낸 것이다. 농도면에서 볼 때 열처리 온도에 관계없이 EE의 농도가 2.5%까지는 농도의 증가와 더불어 방추도가 향상되다가 2.5%를 정점으로 하여 그 이상의 농도에서는 농도증가에 반비례하여 방추도가 낮아지고 있음을 볼 수 있으며, 열처리 온도의 영향으로는

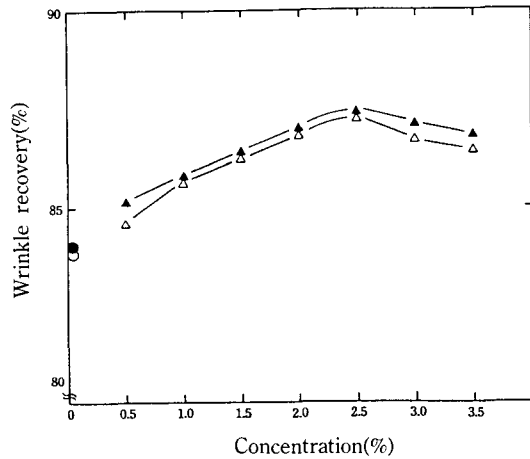


Fig. 8. Effect of EE concentration on wrinkle recovery of the fabrics treated at 180°C.

○ : Untreated Warp, ● : Untreated Weft, △ : warp, ▲ : weft

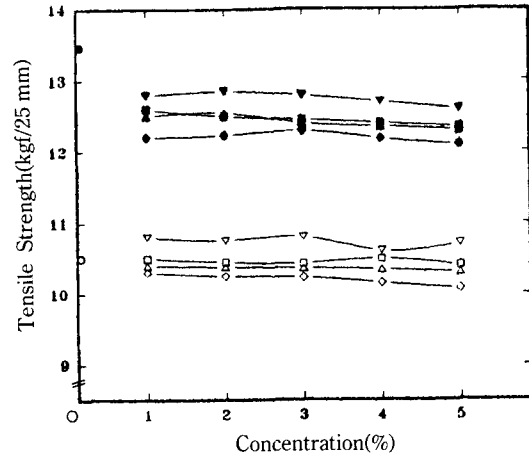


Fig. 9. Effect of EE concentration on tensile strength of the fabrics treated for the change of temp.

White : warp, black : weft, (○, ●) : untreated, (▽, ▼) : 80°C, (□, ■) : 120°C, (△, ▲) : 160°C, (◇, ◆) : 180°C.

열처리 온도 120°C까지는 발수도에 큰 영향을 끼치지 못하였으나, 그 이상의 처리온도에서 160°C까지는 발수도가 처리 온도의 상승에 따라 증가하다가 160°C 이상에서는 온도의 상승에 반비례하여 감소하는 추세를 보이고 있다. 이러한 결과로 볼 때 방추도를 향상시키기 위하여는 EE 용액의 농도는 2.5% 정도로 하고, 열처리 온도를 160°C로 유지시키는 것이 바람직하다고 생각되었다.

3.4 EE로 처리한 건직물의 인장강도 변화

Fig. 9는 건직물에 대한 에폭시-실리콘계 에멀전의 처리결과가 인장강도에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 농도를 1~5%인 처리액에 시험포를 침지시킨 후, 열처리 온도를 80°C부터 180°C까지 달리하면서 열처리한 시험포의 인장강도를 2.6.3의 시험법으로 시험한 결과를 보인 것이다. 이 결과를 농도면에서 볼 때, 두 경우 모두 농도가 낮을수록 인장강도가 크게 나타나고 있음을 볼 수 있다. 이 때 처리 농도와 온도가 상승함에 따라 미처리포에 비해 인장강도가 낮아지는 것은 EE가 섬유간에 마찰력을 감소시켜 주고, 열처리시 견섬유의 피브로인의 상해나 건조 및 표면수지 생성에 기인하는 것으로 생각되었으며, 또한 처리 농도와 온도의 변화에 따른 인장강도의 변화가 적은 것은 EE의 내열성이 우수함을 나타내

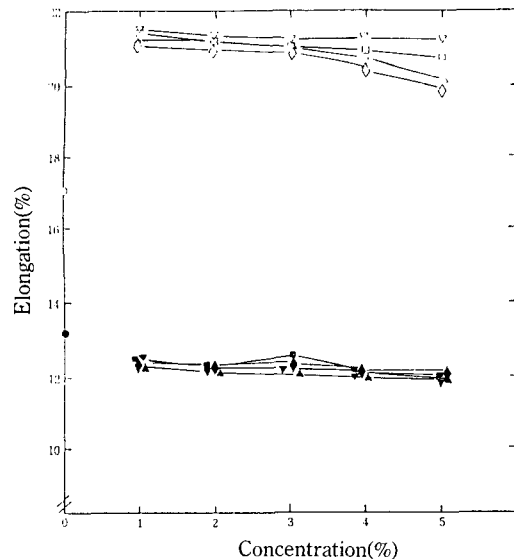


Fig. 10. Effect of EE concentration on elongation of the fabrics treated for the change of temp.

White : warp, black : weft, (○, ●) : untreated, (▽, ▼) : 80°C, (□, ■) : 120°C, (△, ▲) : 160°C, (◇, ◆) : 180°C.

는 것으로 생각되었다.

3.5 EE로 처리한 건직물의 신도 변화

Fig. 10은 건직물에 대한 에폭시-실리콘계 에멀전

의 처리결과가 신도에 미치는 영향을 알아보기 위하여 농도를 1~5%인 처리액에 침지시킨 후, 열처리 온도를 80°C부터 180°C까지 달리하면서 열처리한 시험포의 신도를 2.6.4의 시험 방법으로 시험한 결과를 보인 것이다. 이 결과를 농도면에서 볼 때, 두 경우 모두 농도가 낮을수록 신도가 크게 나타나고 있으며, 열처리 온도면에서도 두 경우 모두 온도가 낮을수록 신도가 크게 나타나고 있다.

특히 경사방향에서는 미처리포에 비하여 EE 처리포는 인장강도가 다소 상승하였으나, 위사방향에서는 미처리포에 비하여 EE 처리포의 인장강도가 낮게 나타났다. 이때 경사방향에서 EE로 처리한 시험포의 인장신도가 다소 상승한 것은 도입된 히드록시 메틸기의 가교결합에 따른 친수성의 영향인 것으로 생각되었다.

3.6 EE로 처리한 견직물의 표면반사율 변화

Table 5는 견직물에 대한 실리콘계 수지 처리결과가 표면반사율에 미치는 영향을 알아보기 위하여 농도를 1, 3, 5% 및 10%로 하고, 온도를 120°C로 하여 2.6.4의 시험방법으로 처리한 시험포의 표면반사율을 조사한 결과를 보인 것이다. 여기에서 1%로 처리한 시험포의 경우 미처리포에 비하여 12% 정도 표면반사율이 낮게 나타났다. 이러한 현상은 수지와 견섬유가 화학적 결합을 할 때, 황변의 주원인으로 알려져 있는 티록신의 Indol 핵의 영향을 받기 때문이라고 생각된다.

3.7 EE로 처리한 견직물의 굽힘강성 변화

Table 6는 견직물에 대한 에폭시-실리콘계 에멀전처리 결과가 굽힘강성에 미치는 영향을 알아보기

Table 5. Reflectance of fabrics treated with EE

Item		Reflectance(%)	
Class of Samples		Treated fabric	Untreated fabric
EE Sol.(%)	1	74.96	85
	3	74.77	
	5	74.65	
	10	70.31	

*Treated temperature : 120°C.

Table 6. Bending properties of fabrics treated with EE

Bending Properties		B(gf·cm ² /cm)						2HB(gf·cm/cm)					
Testing direction		Warp		Weft		Mean		Warp		Weft		Mean	
Class of Samples		Untreated	treated	Untreated	treated	Untreated	treated	Untreated	treated	Untreated	treated	Untreated	treated
EE Sol.(%)	1	0.020	0.0233	0.0065	0.0086	0.0265	0.0319	0.025	0.0045	0.0050	0.0030	0.03	0.0075
	3	0.020	0.0241	0.0065	0.0095	0.0265	0.0336	0.025	0.0053	0.0050	0.0035	0.03	0.0088
	5	0.020	0.0250	0.0065	0.0102	0.0265	0.0352	0.025	0.0058	0.0050	0.0043	0.03	0.0101

*Treated temperature : 120°C.

Table 7. Air permeability of fabrics treated with EE

(Kpa·s/m)

Item		Air permeability (Kpa. s/m)	
Class of Samples		Treated fabric	Untreated fabric
EE Sol.(%)	1	0.050	0.072
	3	0.053	
	5	0.058	
	10	0.071	

*Treated temperature : 120°C.

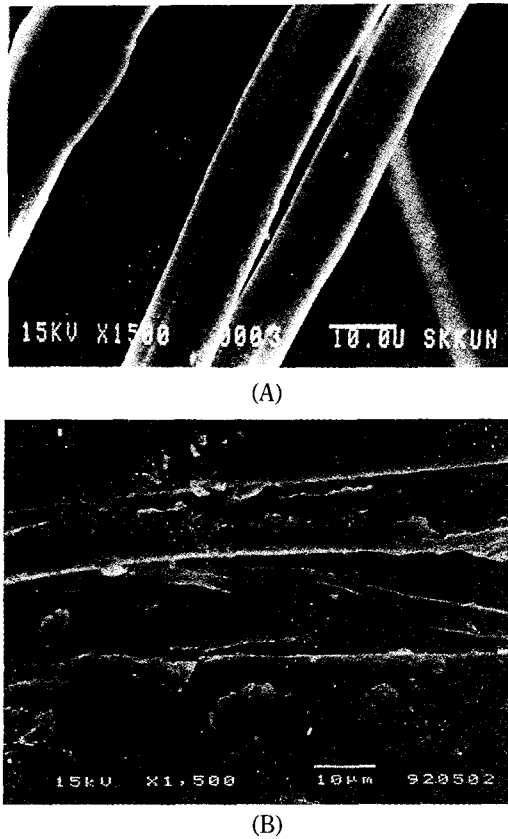


Fig. 11. SEM.

A : untreated warp, B : 3% EE treated warp.

위하여 농도를 1, 3 및 5%로 하고, 온도를 120°C로 하여 2.6.5의 시험방법으로 처리한 시험포의 굽힘강성을 조사한 결과를 보인 것이다. Table 6에서 보는 바와 같이 굽힘 특성의 값은, 미처리포 보다 EE 처리포가 더 크며 또한 처리 농도의 증가에 따라 굽힘 특성이 커지는 것은 굽힘저항이 커지기 때문이라고 생각된다. 여기에서 B는 단위 길이당 굽힘강성이고, 2HB는 굽힘히스테리시스이다.

3.8 EE로 처리한 견직물의 통기성 변화

Table 7은 견직물에 대한 에폭시-실리콘계 에멀전처리 결과가 통기성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 농도를 1, 3, 5 및 10%로 하고, 온도를 120°C로 하여 처리하여 2.6.6의 시험방법으로 처리한 시험포의 통기성을 조사한 결과를 보인 것이다.

여기에서 1%로 처리한 시험포의 경우 EE는 30% 정도 통기성이 향상되었다. 이와같이 처리포의 통기성이 향상된 이유는 EE에 의하여 필라멘트의 포함이 잘 되어 기공(氣孔)이 커진 것으로 생각되었다.

3.9 EE로 처리한 견직물의 SEM 관찰

Fig. 11은 에폭시-실리콘계 에멀전으로 처리한 견섬유의 표면구조를 알아보기 위하여 EE의 농도를 3%로 하고, 온도를 120°C로 처리한 견섬유를 2.6.7의 방법으로 SEM 관찰을 한 결과이다. 사진 (A)는 미처리포의 경사를, 사진 (B)는 3% EE 용액으로 처리한 시험포의 경사를 각각 촬영한 것이다. 미처리포에 비하여 EE에 처리한 시험포는 표면이 EE로 인하여 불규칙한 구조를 나타내고 있음을 알 수 있으며, 이러한 표면구조가 발수 및 방수효과를 나타내게 하는 것으로 사료되었다.

4. 결 론

견섬유는 보온성, 강신도 및 염색성이 우량하고 우아한 광택과 부드러운 촉감 등 견섬유의 특유한 성질을 갖고 있으나, 발수성, 방추성 등이 불량하며, 황변되기 쉬운 결점을 갖고 있다. 그래서 발수성, 방추성 등의 물성을 개선하고, 기타 물성을 조사하기 위하여 본 연구에서는 실리콘과 Epoxy 혼합 emulsion을 합성하여, 견직물에 처리하고, 물성실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Epoxy 단독으로 처리하면 통기성이 부족하나, Epoxy Siloxane emulsion으로 처리하면 통기성이 우수하였다.
2. Epoxy 단독으로 처리하면 섬유 유연성이 부족하나, 혼합에멀전으로 처리하면 유연성이 증가하였다.
3. 견섬유의 방추도는, 2.5% epoxy-siloxane emulsion으로 처리하여, 160°C에서 열처리한 경우 가장 높게 나타났으며, 방추성과 내세탁성의 지속성을 갖는 것을 확인하였다.
4. 기타 물성실험결과 epoxy 단독이나 epoxy-siloxane emulsion으로 처리했을 경우, 큰 향상을 가져오지는 못하였다.

참고문헌

1. 장병호 외 3인, 섬유재료과학, 형설출판사, 203-208 (1977).
2. 남성우, 장병호, 坂本宗仙, Disulfide 가교 섬유의 set 성, 한국염색가공학회지, **1**(1), 1-6 (1989).
3. A. Kitahara *et al.*, Surface activity agent, 298-348 (1986).
4. L. H. Chance, E. K. Leonard and W. A. Reeves, *Textile Research J*, **32**, 481 (1962).
5. 한국외류시험검사소, '90 연구사업보고서, 11-12 (1991).
6. 川端, 纖維機械學會誌(日本), **26**, 721 (1973).
7. 川端, 風合い 評價の 標準化と 解析, 日本纖維機械學會誌 (1980).
8. 川端, 纖維機械學會誌, **33**, 164 (1980).
9. P. Wengrat, *Am. Dye. Rep.*, **31**, 551 (1942).
10. 장병호, 이상낙, 염-촉매와 phenyl glycidyl ether에 의한 견섬유의 개질에 관한 연구, 성대논문집, **39**(2) 455-463 (1988).
11. R. Wegler *et al.*, *Hoaben-wel*, **14**, 2, 462 (1983).
12. Alfree Huthing, Verlag Cmbh Heidelberg, *Techniques of polymer synthesis and characterization*, 224 (1972).