

아크릴 공중합체와 지방산 카르바미드의 블렌딩에 의한 내구유연발수제의 제조에 관한 연구 - I. 면직물에서의 발수가공 -

김 영 근 · 이 종 민 · 박 은 경* · 박 흥 수*

국립공업기술원 요업기술원

*명지대학교 공과대학 화학공학과

(1993년 11월 29일 접수, 1994년 2월 24일 채택)

A Study on the Preparation of Durable Softening Water-repellent Agent by Blending Acrylic Copolymer and Fatty Carbamide - I. Water-repellent Finish of Cotton Fabrics -

Young-Keun Kim, Chong-Min Lee, Eun-Kyung Park*, and Hong-Soo Park*

Institute of Ceramic Technology, NITI, Seoul 152-023, Korea

*Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Myong Ji Univ., Yongin 449-728, Korea

(Received November 29, 1993, Accepted February 24, 1994)

요 약 : 내구유연발수제를 제조할 목적으로 전보에서 합성한 poly(OMA-co-DAMA)[PODC], poly(DMA-co-DAMA)[PDDC], poly(EMA-co-DAMA)[PEDC] 각각의 양이온화물, 본 실험에서 합성한 지방산 카르바미드의 양이온화물(ODTCC), 왁스류 및 유화제들을 블렌드시켜 발수제 PODCW, PDDCW, PEDCW를 각각 제조하였다. 발수제 PODCW, PDDCW, PEDCW 각각을 면직물에 단독 및 수지병용으로 처리하여 내세탁성, 인열강도, 방추도 및 접촉각 등을 측정해 본 결과, 물성의 향상을 가져왔다. 그러나 발수도는 PODCW의 경우 80 정도로 사용 가능하였으나, PDDCW와 PEDCW의 발수도는 현저히 저하되었다. 제조된 발수제의 적정 열경화온도는 140°C, 적정 사용농도는 3wt%이었고, 사용된 발수제용 촉매 중 아세트산나트륨이 가장 좋았으며, 촉매의 사용농도는 0.6wt%가 적당하였다. 또한 발수제와 셀룰로오스 섬유화의 반응메카니즘을 규명하고 내세탁성 결과치를 검토한 결과, 제조된 발수제가 내구성 발수제임을 입증하였으며, SEM으로 발수처리된 면직물의 표면구조를 관찰하였다.

Abstract: Each of the three cationized compounds synthesized previously, poly(OMA-co-DAMA)[PODC], poly(DMA-co-DAMA)[PDDC] and poly(EMA-co-DAMA)[PEDC] was blended with waxes, emulsifiers and cationized fatty carbamide(ODTCC) synthesized in this study for the preparation of some durable softening water-repellent agents, PODCW, PDDCW and PEDCW. The results of washability, tearing strength, crease recovery and contact angle of the cotton fabrics treated with PODCW, PDDCW and PEDCW with and without textile finishing resin, showed remarkable improvement of the physical properties. Rating of water repellency of cotton fabric treated with PODCW was 80, but those treated with PDDCW and PEDCW were not high enough to use in industry. Proper curing temperature of the synthesized water-repellent agents was 140°C; proper using concentration was 3wt%; sodium acetate was the best catalyst for water-repellent agents among the used, and proper concentration was 0.6wt%. From the results of

reaction mechanism of cellulosic fiber with water-repellent agent and washability of the fibers treated with water-repellent agents the prepared water-repellent agent proved to be durable. Surface structures of cotton fabrics treated with water-repellent agent were investigated by SEM.

1. 서 론

섬유에 대한 발수가공은 섬유 중 직물이나 편물들이 물에 젖는 것을 방지하기 위하여 처리하는 발수가공을 말하는데, 발수가공은 물에 대한 접촉각을 크게 할 목적으로 소수성 물질을 섬유의 표면에 고착시켜 섬유의 표면에너지치를 낮게 함으로써 통기성을 저해하지 않고 발수성을 부여하는 가공이라고 할 수 있다.

섬유에 대한 발수가공은 1930년 Heberlein사[1]가 고급지방산 염화물 용액을 셀룰로오스 섬유에 처리한 것이 그 시초이나, 1950년대 이후 합성섬유가 등장함으로써, 섬유의 작용기와 화학적 결합을 이루어 직물에 내세탁성 및 내드라이크리닝성과 아울러 합성섬유가 갖지 못하는 유연성 내지 평활성을 부여하는 내구유연발수제가 필요하게 되었다.

내구유연발수제에는 Velan과 Zelan형[2]을 기초로 하여 메틸을 아미드형[3], Quilon형[4], 에틸렌우레아형[5], ketene dimer형[6], Permel형[7], 알킬이미다졸린형[8], 실리콘형[9] 및 플루오르형[10] 등이 계속 개발되었으나, 이들은 계면활성제의 제4급 암모늄형이기 때문에 이들의 발수제를 직물에 처리한 후 일정기간이 지나면 황변현상[11]이 많이 발생하고, 염색물의 마찰견뢰도가 2~3급 떨어지는 단점을 지니고, 또한 직물에 발수제처리시 단독처리보다는 수지병용처리[12]를 많이 함으로써 발수제와 섬유가공용 수지와와의 상용성 문제가 대두되었다.

따라서 근간에는 아크릴계 내구유연발수제가 각광을 받고 있는데, 이는 각종 수지 중 아크릴계 수지는 섬유가공용 수지로서 많이 사용되며 특히 내후성, 내유성 등이 우수하고 고분자 구조중에 극성기를 임의로 도입할 수 있는 장점이 있기 때문이다[13].

아크릴계 내구유연발수제에 관한 연구를 열거하면, Toua Kosei Kagaku사[14]에서 부틸아크릴염과 비닐아세테이트를 polyoxyethylene nonylphenyl ether계 유화제를 사용하여 에멀전형 공중합체의 발수제를 제조하였고, Ashahi Glass사[15]에서는 불려화된 폴리플루오르 알킬기를 가진 것과 아크릴계 모노머를 공중합시켜 각종 직물에 발수처리를 한 예 등이 있다.

한편 면직물에서의 발수가공 예를 보면 Smith 등

[16]이 모노알킬화 화합물로서, Frentzel 등[17]은 1, 2, 4-triazole의 지방산 부가물을 합성하여 발수처리하였다.

최근 Park 등[18, 19]은 아크릴계 내구유연발수제를 제조할 목적으로 아크릴계 모체수지로서 2-diethylaminoethyl methacrylate-stearyl methacrylate 공중합체를 제조하고, 여기에 알킬이미다졸린 등을 블렌드시켜 각종 직물에 발수처리한 결과를 발표하였다. 그러나 모노머 중 알킬메타크릴레이트의 알킬기를 변화시키면서 2-diethylaminoethyl methacrylate와 용액공중합시켜 얻은 3종류의 아크릴계 모체수지와 지방산 카르바미드 등을 블렌드하여 각각 발수제를 제조한 후 면직물에 발수처리하여 발수도 및 접촉각 등을 통하여 발수효과를 비교 검토한 예는 지금까지 알려져 있지 않다.

본 연구에서는 이미 저자 등이 전보[20]에서 합성한 octadecyl methacrylate(OMA), n-dodecyl methacrylate(DMA), 2-ethylhexyl methacrylate(EMA) 각각의 모노머와 2-diethylaminoethyl methacrylate(DAMA)에 의한 공중합체 poly(OMA-co-DAMA), poly(DMA-co-DAMA) 및 poly(EMA-co-DAMA)의 양이온화물과 본 실험에서 합성한 지방산 카르바미드염을 각각 블렌드시켜 발수제 원액을 여러 비율로 변형시켜 물에 유화분산하여 제조한 다음, 면직물에 단독 또는 수지병용으로 처리하여 물성을 조사하여 이들 내구유연발수제의 공업적 응용 가능성을 타진하는데 목적을 두었다.

물성조사로는 주로 발수도, 내세탁성, 인열강도, 방추도 및 접촉각 등을 측정하고 적정 열경화온도, 적정 사용농도 및 발수도에 미치는 촉매의 영향 등을 비교검토하였다. 또한 발수제와 셀룰로오스 섬유와의 처리반응에 있어서의 메카니즘도 규명하여 제조된 발수제가 내구성 발수제임을 입증하는데도 중점을 두고서 연구하였다.

2. 실험

2.1. 약 품

유화제로서 polyoxyethylene(3) lauryl ether는 한

국포리올사의 Konion LA-3(LA-3)[HLB 8.1, OH가 166.5~178.5, 투명액상], polyoxyethylene(10) stearylamine은 Konion SM-10(SM-10)[HLB 12.4, 아민가 75~83, 구름점 57~65°C, 적갈색 액상] 및 Park[21]이 이미 합성한 PEG 400-tall oil ester (PTOE)[HLB 11.4, 담황색 고체상]의 3종류를 각각 선택하였다.

파라핀(mp 60°C), microcrystalline wax(mp 87°C), 2,2'-diaminodiethylamine(DDA)은 Junsei Chemical사제, octadecanoic acid(OA)와 우레아는 Hayashi Pure Chemical사제와 동양화학공업사제 1급시약을 각각 그대로 사용하였다.

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. 2. 지방산 카르바미드의 합성

200ml의 4구 플라스크에 OA 56.8g(0.2mol)을 넣고, 70°C로 서서히 가온하면서 DDA 20.6g(0.2mol)을 70~75°C에서 30분간에 걸쳐 적하시켰다. 80°C부터 N₂가스를 흡입시키고 180°C에서 4시간 반응시켜서 연담황색의 지방산 카르바미드 중간체인 2-octadecanido-2'-aminodiethylamine(OADA)을 얻었다. 동 반응의 종결은 생성물의 산가를 측정하여 결정하였다.

다음 온도를 155°C로 조정하고서, 생성된 OADA에 우레아 12.0g(0.2mol)을 30분간 서서히 첨가시켰다. 이 때 NH₃ 가스가 발생하기 시작하였으며 155°C에서 3시간 반응을 계속하여 NH₃ 가스의 발생이 중지되는 때를 반응의 종말점으로 하였다.

제조된 반응생성물을 메탄올 1ℓ 속에 가하여 28°C에서 1시간 균일교반한 후 여과하여 미반응 물질인 우레아와 DDA를 제거하였다. 석출된 내용물에 벤젠 1ℓ를 가하여 30~32°C에서 1시간 교반, 여과하여 OA를 제거한 후 40°C, 10mmHg에서 건조 분쇄하여 흰색 분말상의 지방산 폴리아미드 유기산염 즉, 지방산 카르바미드인 1, 3-di(2-octadecamidoethyl)-2, 7-dioxo-1, 3, 6, 8-tetraazacyclodecane[ODTC]을 얻

었다.

108.31g(68.55% yield), mp 78.4°C

2. 3. 지방산 카르바미드염의 합성

200ml의 4구 플라스크에 ODTC 79.0g(0.10mol)을 넣고 75°C로 가온하여 내용물을 완전용융시킨 후 아세트산 14.4g(0.24mol)을 30분간에 걸쳐 적하하였다. 이 때 발열반응이므로 얼음중탕 속에서 플라스크 내의 내용물을 계속 냉각시켰으며, 아세트산 전부를 적하한 후 90°C에서 30분간 반응을 숙성시켜 양이온화하였다. 반응생성물이 물에 완전유화되는 때를 반응종말점으로 하여 반응을 중지시키고 냉각하여 담황색 분말상 ODTC의 아세트화물(ODTCC)을 얻었다.

2. 4. 발수제의 제조

4구 플라스크에 파라핀 15g과 microcrystalline wax 2g을 넣고 유화제 LA-3 0.96g, SM-10 0.48g 및 PTOE 0.24g을 취하여 60°C에서 완전용융시킨 후 N₂기류하에서 전보의 PODC-2[octadecyl methacrylate/2-diethylaminoethyl methacrylate(DAMA) 몰농도비 1.1의 양이온화물] 15g과 실험 2.3의 ODTCC-3 5g을 가하고 80°C로 가온하여 용융시킨 후, 80°C 온수 120ml을 맹렬히 교반하면서 1시간 동안 서서히 가해서 점도 1.3~4.5 cP의 균일한 유백색 점조액상 발수제(PODCW)을 얻었다.

또한 전보에서의 모체수지 PDDC-2[n-dodecyl methacrylate/DAMA 몰농도비 1.1의 양이온화물] 15g과 PEDC-1[2-ethylhexyl methacrylate/DAMA 몰농도비 1.1의 양이온화물] 15g씩을 각각 취하고, 기타 모든 조작과 배합량을 위와 같이 일정하게 하고서 블렌드시켜 발수제(PDDCW, PEDCW)를 각각 제조하였다.

2. 5. 합성물의 확인

IR 분광분석은 Japan Spectroscopic사의 Infrared Spectrophotometer(JASCO 810형)를 사용하여 시료는 KBr pellet로 만들어 분석하였고, 원소분석은 Perkin Elemer사의 Elemental Analysis(240C형)를 사용하여 C, H, N의 함량을 조사하였다.

2. 6. 물성측정용 시료의 처리조건 및 측정기기

시료는 정련 표백된 100% 면직물(번수 30Ne ×

36Ne, 밀도 141올/5cm×135올/5cm, 중량 100g/m²)로서 발수제를 처리하는 조건은 다음과 같다. 우선 30℃의 처리욕조에서 1dip, 1nip padder로 2회 패딩하여 2분간 침적시킨 후 웨 픽업은 80%로 하였다. 이들 처리시료는 열풍식 순환건조기(Lewis사제)로서 100℃에서 5분간 예비건조하고 다시 Flat Bed Press(Toyo Seiki Seisakusho제)를 사용하여 열경화[22]시켜 물성측정용 시료로 사용하였다.

각종 발수제로 처리된 시료의 발수도 측정은 AATCC spray법(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 조제된 세정액에서 70±2℃로 45분간 실시하였다.

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 각종 직물 표면의 5mm 높이에서 마이크로 주사기로 0.2cc의 물방울을 떨어뜨려 이때 생기는 물/직물의 접촉각을 Erma Contact Angle Meter G-1(Goniometer형)으로 상온에서 좌우 5회 측정하여 그 평균값을 구하였다.

2.7. 열경화온도의 추정시험

각종 발수제의 열경화온도를 추정하기 위하여 시료에 발수제 단독 또는 수지병용으로 실험 2.6과 같은 조건으로 처리하고, 각각의 시료는 100~180℃까지 온도를 변화시키면서 열경화하여 발수도를 측정하였다.

먼저 단독처리시에는 각종 발수제 3g과 발수제용 촉매로서 아세트산나트륨 0.6g 및 물 96ml를 혼합하여 발수제 처리용액으로 사용하였으며, 수지병용처리시에는 역시 발수제 3g과 아세트산나트륨 0.6g 이외에 수지로서 LKS 6g과 MAN 0.8g 및 수지용 촉매로서 Catalyst F 1.5g을 물 88ml와 혼합하여 시료의 발수제 처리용액으로 제조, 사용하였다.

2.8. 사용농도의 추정시험

각종 발수제를 1, 3, 5, 7g씩, 또한 아세트산나트륨을 0.2, 0.6, 1.0, 1.4g씩 변화시키면서 취하고 여기에 전체용액이 100g이 되도록 물을 가하였다. 이들 용액은 각각 실험 2.6과 같은 방법으로 시료에 처리한

후 140℃에서 5분간 열경화하여 발수도를 측정하고, 아울러 세탁 후 역시 발수도를 측정함으로써 발수제의 사용농도를 추정하였다.

2.9. 내세탁성 시험

3종류의 발수제를 택하여 실험 2.6과 같은 처리조건 및 방법으로 처리된 시료를 그대로 또는 3회 세탁하여 발수도를 측정 비교하여 결정하였다.

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

단독처리시 및 base와 control resin 병용처리시의 발수제 용액은 실험 2.7과 같게 혼합제조하였으며, control resin만을 병용해서 처리용액을 제조할 시에는 단지 수지로서 M-3 2g과 수지용 촉매로서 ACX 0.2g을 사용하였다.

2.10. 접촉각, 인열강도 및 방추도 측정

실험 2.7의 수지병용시험에서 처리된 같은 면직물 시료 각각은 실험 2.6의 처리조건과 방법을 통하여 표준상태에서 측정하였는데, 열경화는 140℃에서 5분간 하였다.

2.11. 촉매의 종류에 따른 발수도 측정

발수제 3g을 취하고 아세트산나트륨, 황산암모늄 및 탄산수소나트륨 등의 촉매를 각각 0.2, 0.6, 1.0, 1.4g씩 변화시키면서 첨가 후 전체용액이 100g이 되도록 물을 가하여 발수제 용액을 각각 제조하였다. 처리용액은 2.6과 같은 조건과 방법에 따라서 면직물에 처리한 후 세탁 전후의 발수도를 측정하여 발수도에 미치는 촉매의 영향을 살펴 보았다.

2.12. 전자현미경에 의한 관찰

발수제를 3, 10, 30, 50g씩 취하고 물을 넣고 전체를 100g으로 만들었다.

열처리는 140℃에서 5분간 하였으며, 기타 처리조건은 2.6과 같이 하여 면직물의 표면구조를 주사현미경으로 관찰하였다. 면직물의 표면을 International Scientific Instrument사의 Ion Coater(Eiko IB-3형)를 사용하여 금피막을 입힌 뒤 같은 회사의 SX-30E로 관찰하였으며, 주사시간은 85초로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 지방산 카르바미드의 합성확인

Miller[23]는 지방산과 디에틸렌트리아민을 반응시켜 모노아미드를 얻고, 이것을 우레아로서 축합시켜 지방산 카르바미드를 얻었다. 이러한 형의 지방산 카르바미드는 Ahcovel계 섬유소재[23]로서 알려져 있는데 면직물과 친화력을 갖는 유연제, 발수제 등의 원제로서 특히 염료의 변색, 일광견뢰도 저하를 초래하지 않은 우수한 성질을 지니고 있다.

또한 Baldwin 등[24]은 R-OCO-NH₂형의 카르바미드에 포름알데히드를, 이를테면 할로겐산 등의 존재하에 반응시켜서 메틸렌비스카르바미드를 얻었다. 이와 같은 >C=O가교, -CH₂-가교형성 등을 알아보고 본 실험에서는 Miller 등의 방법을 기초로 하여 ODTC를 합성하였다.

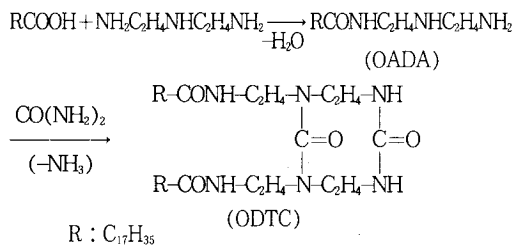
ODTC의 합성은 Scheme 1의 일반식으로 표시된다.

Scheme 1에서와 같이 [OA]/[DDA]의 반응몰비를 1.0으로 하여 중간생성물인 OADA를 얻고 다시 우레아와 반응시켜 지방산 카르바미드인 ODTC를 얻었다.

OADA에서 ODTC를 제조 중에 155°C의 온도를 유지시켰는데, 이는 우레아가 동 온도에서 자체 내분해가 일어나 시안산과 NH₃가스를 생성하기 때문이다[25]. 분해된 시안산이 biuret로 되기 전에 OADA 내의 아민기와 반응해서 NH₃ 가스를 발생하면서 카르보닐 가교결합을 형성하는 것이다.

Fig. 1에 ODTC의 IR 스펙트럼을 나타내었다.

Fig. 1(a)에서 ODTC는 3,300cm⁻¹에 N-H 신축진동 흡수[26]가 있고, 1,640cm⁻¹ 부근에 -NHCO-NH-를 나타내는 C=O 신축진동의 강한 흡수대[27]가 나타나 >C=O가교에 의한 지방산 카르바미드를 확인할 수가 있었다.



Scheme 1. Synthesis of ODTC.

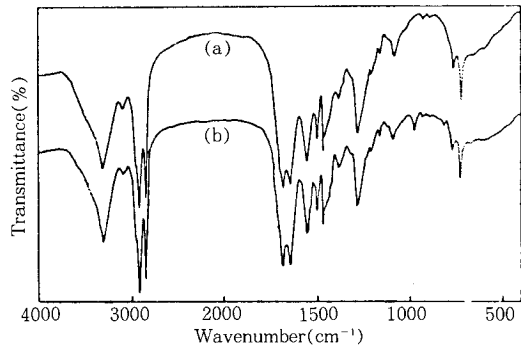


Fig. 1. IR spectra of (a) ODTC and (b) ODTC-3.

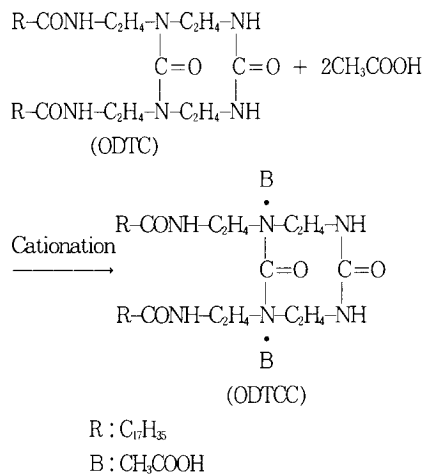
한편 ODTC의 원소분석의 중량비를 Table 1에 나타냈는데 실측치와 계산치가 0.1~0.3wt% 범위에서 잘 일치하였다.

Table 1. Elemental Analyses for ODTC and ODTC-3.

Types	Molecular formulas	C%		H%		N%	
		Calc.	Found	Calc.	Found	Calc.	Found
ODTC	C ₄₆ H ₁₀₀ N ₆ O ₄	69.87	69.82	11.39	11.40	10.63	10.61
ODTC-3	C ₅₀ H ₁₀₂ N ₆ O ₄	70.59	70.50	12.00	12.08	9.88	9.90

3.2. 지방산 카르바미드염의 합성확인

ODTC의 아세트산에 의한 양이온화 형식은 Scheme 2의 일반식으로 표시된다.



Scheme 2. Synthesis of ODTCC.

ODTC는 지방산 카르바미드형이므로 그 구조 중에 친유성기가 많아서 물에 유화분산이 안되기 때문에 ODTC를 양이온화시켜 ODTC가 됨으로써 물에 유화분산이 된다. 이 화합물의 양이온화에 관한 반응 조건 및 용점 등을 일괄해서 Table 2에 나타내었다.

Table 2에서와 같이 [AcOH]/[ODTC]의 반응물비가 2.4 이상일 때 완전 양이온화가 이루어져 물에 완전히 유화분산이 되었다. 따라서 ODTC-3의 합성조건이 가장 적당하였다.

한편 앞의 Fig. 1(b)와 Table 1에 ODTC-3의 IR 스펙트럼과 원소분석 결과를 각각 나타냈는데,

ODTCC와 ODTC의 IR 피크를 비교해 볼 때 962cm^{-1} 에 $-\text{N}^+-\cdot\text{CH}_2\text{COO}^-$ 의 특성흡수대[28]가 새로이 나타났고 또한 원소분석 결과치도 이론치와 결과치가 잘 일치하여 지방산 카르바미드염이 형성되었음을 확인할 수 있었다.

또한 Table 2에서의 ODTC 계열이 물에 완전 유화됨으로써 양이온화가 이루어졌음을 확인할 수도 있었으며, 계면활성제 정성분석법 중의 permanganium salt-chloroform시험[29]에서 ODTC-3이 클로로포름 층에서 전부 적갈색으로 착색이 됨으로써 제4급 암모늄염임이 밝혀졌다.

Table 2. Cationation of Fatty Carbamide with Acetic Acid

Products	[AcOH]/[ODTC] ^{a, b)}	Reactions		Yield(%)	mp(°C)	Stability in water
		Temp(°C)	Time(min)			
ODTCC-1 ^{c)}	2.0	75	30	88.0	78.9	partially emulsified
ODTCC-2	2.2	75	30	88.4	79.0	partially emulsified
ODTCC-3	2.4	75	30	91.0	79.1	completely emulsified
ODTCC-4	2.6	75	30	91.5	79.1	completely emulsified

a) [AcOH]/[ODTC] : Ratio of molar concentration

b) ODTC : 1,3-Di(2-octadecamidoethyl)-2,7-dioxo-1,3,6,8-tetraazacyclodecane

c) ODTCC : Cationized ODTC

3.3. 발수제 조성에 따른 안정성

발수제는 Table 3에 나타난 조건하에서 제조하였다.

파라핀의 주 용도는 평활작용[30]이고 그외에 내수도와 발수성에도 관여하는데, 단 파라핀 왁스는 기름에 대한 친화도가 거의 없다[31]. 따라서 녹는점 60°C의 파라핀을 사용한 것은 내수도와 평활 및 발수효과의 증진 때문이고, 녹는점 87°C의 microcrystalline wax를 소량 가한 것은 기름에 대한 친화도를 증진시키기 위한 것이다[31]. LA-3, SM-10, PTOE는 왁스용 유화분산제로서, 공중합체의 양이온화물 PODC-2, PDDC-2 및 PEDC-1은 발수제의 모체수지로서, 또한 지방산 카르바미드의 양이온화물인 ODTCC-3은 발수제에 유연효과와 내수도 증진을 위하여 각각 사용하였다.

PODCW-1에서 -3까지의 혼합 HLB값[32]은 각각 9.33, 11.24, 9.92로 계산되었는데, 혼합 HLB값에 따른 O/W형 유화안정성이 양호한 것은 9.92였고, HLB값 9.33과 11.24의 것은 왁스류와 왁스용 유화분산제와의 O/W형 유화안정성이 결여되어 상온에서 분리되었다.

일반적으로 고휘 파라핀은 HLB값[33]이 11~13, microcrystalline wax는 HLB값[30]이 9.5에서 O/W 유화를 일으키고, Griffin의 고안식[34]에서 O/W형 유화제로서의 용도는 HLB값 범위가 8~18인 점으로 미루어 PODCW-3의 혼합 HLB값 9.92의 범위가 타당함이 인정되고, 따라서 PODCW-3은 유화제의 사용비율이 적절하여 O/W형 유화안정성이 좋을 수 있었다.

PODCW-4는 왁스량을 증가시킨 것인데 15°C 이하에서 분리되어 냉각안정성이 불량함을 보였다. 이것은 왁스가 많이 첨가되면 내용물의 상태가 불안정해 진다는 사실과 일치하였다. PODCW-5는 왁스량을 감소시킨 경우로써 발수도가 저하되었다. 이와 같은 결과로부터 얻은 PODCW-6은 물에 유화분산이 잘 될 뿐만 아니라 -5°C의 냉각안정성도 좋게 나타났다. PODCW-7은 PODC-2의 첨가량을 PODCW-6에 비하여 증가시킨 것으로 19°C 이하에서 분리되었다. PODCW-8과 -9는 ODTCC-3의 첨가량 변화에 따른 결과로 PODCW-8은 유연효과의 저하가, PODCW-9는 ODTCC-3과 PODC-2 등과의 상용성 저하로 인하여 분리되었다. 이러한 원인은 아크릴 공

Table 3. Preparation of Water-Repelling Agents

Products	Materials								Blending conditions		η^* (cP)	
	Paraffin	Microcrys-	LA-3	SM-10	PTOE	Copolymer	ODTCC	Water	Temp ($^{\circ}$ C)	Time (min)		
	g	talline wax g	g	g	g	g	g	ml				
PODCW-1	15	2	1.20	0.24	0.24	PODC-2	15	5	120	80	60	-
PODCW-2	15	2	0.24	0.48	0.96	PODC-2	15	5	120	80	60	-
PODCW-3	15	2	0.96	0.48	0.24	PODC-2	12	4	120	80	60	3.8
PODCW-4	20	3	0.96	0.48	0.24	PODC-2	15	5	120	80	60	-
PODCW-5	8	1	0.96	0.48	0.24	PODC-2	15	5	120	80	60	2.3
PODCW-6	15	2	0.96	0.48	0.24	PODC-2	15	5	120	80	60	4.5
PODCW-7	15	2	0.96	0.48	0.24	PODC-2	20	5	120	80	60	-
PODCW-8	15	2	0.96	0.48	0.24	PODC-2	15	2	120	80	60	4.1
PODCW-9	15	2	0.96	0.48	0.24	PODC-2	15	10	120	80	60	-
PDDCW-1	15	2	0.96	0.48	0.24	PDDC-2	15	5	120	80	60	4.3
PEDCW-1	15	2	0.96	0.48	0.24	PEDC-1	15	5	120	80	60	2.7

* Viscosity was measured by cone-plate viscometer with 50% water solution of water-repellenting agent at 25 $^{\circ}$ C

중합체인 PODC-2와 계면활성제 성분인 ODTCC-3과의 상용성의 어려움을 단적으로 나타낸 것으로 생각되며, PODCW-8은 ODTCC-3량의 감소로 유연효과가 감소되었는데 ODTCC-3이 내구성유연제[35]임을 미루어 볼 때 실험치와 일치함을 알 수 있었다.

또한 PDDCW-1과 PEDCW-1은 PODC-2 대신 PDDC-2와 PEDC-1을 각각 사용하여 제조한 발수제인데, 물에 유화분산이 비교적 잘 되었고 냉각안정성도 좋았다.

따라서 본 연구에서는 유화분산이 잘 되고 안정한 PODCW-3, -5, -6과 PDDCW-1 및 PEDCW-1이 사용 가능한 발수제로 판단되었다.

3. 4. 열경화온도의 영향

발수제 PODCW-6, PDDCW-1, PEDCW-1를 면직물에 단독 또는 수지병용으로 처리한 것의 열경화온도와 초기 발수도와와의 관계를 Fig. 2에 나타내었는데, 단독 또는 수지병용처리에 발수제 모두 140~150 $^{\circ}$ C에서 최고의 발수도를 나타내며 120 $^{\circ}$ C 및 170 $^{\circ}$ C를 전후로 하여 발수도가 급격히 저하되었다. 130 $^{\circ}$ C 이하에서 발수도가 저하되는 것은 적정 열경화온도에 도달하지 못함을 뜻하고, 170 $^{\circ}$ C 이상에서 발수도가 떨어지는 것은 고온에서 면직물의 울실의 물성변화가 일어나 인장강도 및 내수도 저하에 따른 현상으로 보여지며 또한 황변현상[11]이 심하게 나타났다.

따라서 적정 열경화온도는 140~150 $^{\circ}$ C 범위로 추

정되며, 이 온도에서 최고의 발수도를 나타내는 이유는 뒤의 3.8의 Scheme 3에서와 같이 섬유와 발수제 간의 화학적 결합을 이루기 때문인 것으로 추측된다. 또한 발수도는 PODCW-6>PDDCW-1>PEDCW-1의 순서로 나타났는데, 이는 Table 3의 결과를 미루어 보아 발수도가 모체수지인 PODC-2, PDDC-2, PEDC-1에 좌우됨을 알 수 있었고, 결국 $C_{18}>C_{12}>C_6$ 의 순서로서 직쇄의 지방족기가 많은 즉, 친유성이 큰 폴리머일수록 발수도가 향상됨을 알 수 있었다.

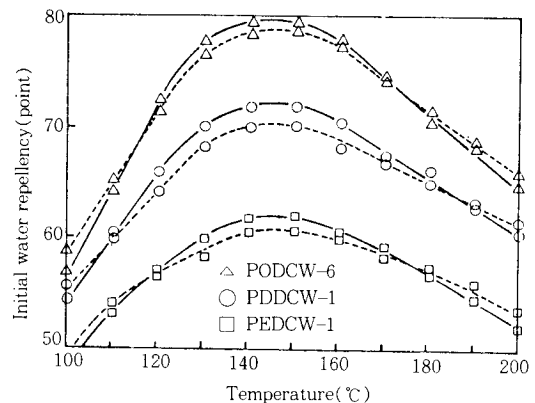


Fig. 2. Effects of curing temperature on initial water repellency of cotton fabrics treated with water-repellenting agents: solid line (Independent treatment), dotted line(conjunct treatment).

3. 5. 농도의 영향

발수제의 사용농도를 변화시키면서 면직물에 처리하여 초기 또는 3회 세탁 후의 발수도를 측정하여 Fig. 3에 표시하였는데, 발수제 처리농도 3~4wt%에서 가장 좋은 발수도를 나타내고 있으므로 3wt%를 적정 사용농도로 추정하였다.

한편 발수제 농도를 증가시켜도 발수도가 PODCW-6인 경우 80였고 PDDCW-1과 PEDCW-1은 비교적 저조하였다.

3. 6. 내세탁성 거동

발수제를 단독 또는 수지병용으로 면직물에 처리한 후 초기 또는 3회 세탁 후의 발수도를 측정하여 그 결과를 Table 4에 표시하였다.

일반적으로 base resin은 단독처리가 곤란하여 반드시 control resin과 병용처리를 해야 하지만 con-

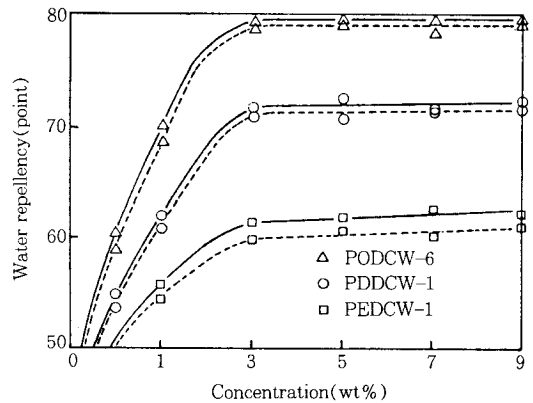


Fig. 3. Relations between treating concentration and water repellency of cotton fabrics treated with water-repellenting agents: solid line (initial), dotted line(after 3 times washing).

Table 4. Effects of Laundering on the Water Repellency of Cotton Fabrics Treated with Water-Repellent Agents

Water - repellenting agents	Independent treatment		Conjunct treatment ^{a)}		Conjunct treatment ^{b)}	
	Initial	After 3 times washing	Initial	After 3 times washing	Initial	After 3 times washing
PODCW-6	80	80 ^{-c)}	80 ⁻	70 ⁺	70 ⁺	70 ⁺
PDDCW-1	70 ^{+d)}	70	70	70 ⁻	70 ⁺	70
PEDCW-1	60 ⁺	60	60	60 ⁻	60 ⁺	60

a) Addition of control resin only

b) Addition of control resin and base resin

c) 80⁻ means mid-point of 70⁺ and 80

d) 70⁺ means mid-point of 70 and 80⁻

trol resin은 단독처리가 가능하다. Control resin으로 M-3을 사용한 것은 이 수치가 섬유공업의 수지가공용으로 널리 사용되고 있으며, 또한 가공수지가 바뀔 때의 발수제와의 상용성 여부 및 발수도에 미치는 영향 등을 내세탁성 결과와 함께 검토해 보기 위하여 선정된 것이다.

Table 4에서 단독처리시 PODCW-6인 경우 초기 발수도가 80, 3회 세탁 후 80⁻를 나타내어 상당한 내구성능을 지님을 알았다. 그러나 PDDCW-1과 PEDCW-1은 물론 내구성능은 양호하였으나 발수도가 저하되어 공업적 응용면에서 문제점으로 대두되었다.

3. 7. 접촉각에 의한 발수효과 비교 검토

Zisman[36]은 각종 폴리머에 대한 임계표면장력을 구하고 이 값으로 액체에 의한 폴리머의 습윤을 검토하였는데, 임계표면장력 수치를 구하는데 폴리머

의 표면에 대한 접촉각을 측정하여 이것을 기준으로 하였다. 또한 Saloman[37]은 각종 폴리머의 임계표면장력 수치를 구하였고 액체의 표면장력이 임계표면장력보다 클 때는 젖지 않는다고 밝혔다.

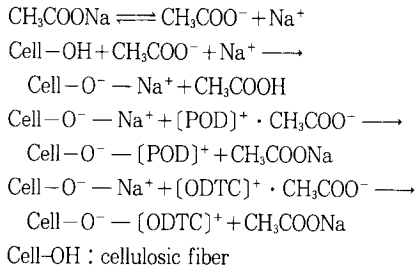
한편 발수성은 물에 대한 섬유표면의 접촉에 의하여 정의되는데, 접촉각이 큰 경우는 물에 튀기게 되어 섬유는 젖지 않게 되므로, 결국 접촉각이 클수록 발수성이 좋아진다고 말할 수 있다. 이 이론을 근거로 하여 발수제로서 처리된 면직물에 대한 접촉각을 각각 측정한 결과, PODCW-6은 좌 106.6° 우 104.8°, PDDCW-1은 좌 103.5° 우 100.3°, PEDCW-1은 30초 이내에 물방울이 전부 흡수되어 측정할 수가 없었다.

따라서 접촉각 수치 자체가 발수도 값은 아니지만 발수도가 높은 PODCW-6쪽이 접촉각도 크게 나타났으며, 발수도가 낮은 시료로서 접촉각 측정시에는

오차가 커서 접촉각 측정값으로 발수효과의 유무를 정확히 판단하기는 어려웠다.

3. 8. 발수제와 셀룰로오스 섬유와의 반응메카니즘

발수제의 주성분이며 공중합체인 PODC 및 ODTCC와 셀룰로오스 섬유와의 반응메카니즘은 Schmidt[38]와 Rath[39]의 방법을 기초로 하여 Scheme 3과 같이 유도하였다.



Scheme 3. Reaction between the water-repellent agent cellulosic fiber.

즉 촉매인 아세트산나트륨은 셀룰로오스 섬유와 PODC인 $[\text{POD}]^+ \cdot \text{CH}_3\text{COO}^-$ 혹은 ODTCC인 $[\text{ODTC}]^+ \cdot \text{CH}_3\text{COO}^-$ 와의 반응을 촉진시켜 $\text{Cell-O}^- - [\text{POD}]^+$ 혹은 $\text{Cell-O}^- - [\text{ODTC}]^+$ 의 화학결합을 형성하게 한다.

셀룰로오스 섬유에서의 나일론, 폴리에스테르 섬유에 비하여 자체 내 히드록시기가 많아 친수성기를 많이 지니고 있어서 자체 내 발수성이 거의 없으나 [40], 발수처리를 한 후에는 셀룰로오스 섬유 내의 히드록시기와 발수제가 강력한 친화력에 의한 착염을 형성함으로써 우수한 내세탁성을 부여하는 것이다.

3. 9. 인열강도 및 방추도 거동

발수제로 발수처리한 면직물의 인열강도와 방추도 측정결과를 Table 5에 나타내었다.

일반적으로 인열강도와 방추도는 측정된 경·위사의 값을 합쳐서 평가를 내리는데, 발수제 혹은 섬유가 공용 수지처리를 하지 않은 B-1에 비하여 섬유가 공용 수지만을 처리한 B-2는 방추도가 현저히 증가함에 비추어 인열강도가 저하되었고, 또한 발수제를 처리한 시료 중 PODCW-6과 PDDCW-1은 B-1과 비교하여 방추도와 인열강도 모두가 향상되었으나 그 반면에 PEDCW-1은 B-2와 비슷한 양상을 나타내었다.

이러한 결과에는 물론 유연성을 지닌 ODTCC의 영향도 있겠으나, 발수제를 처리한 3가지 시료만을 비교해 볼 때는 발수제 각각의 모체수지속의 직쇄의 지방족기와 관련이 있는 것으로 보여지며, PEDCW-1보다 PODCW-6과 PDDCW-1의 인열강도가 증가한 것은 고도의 유연성을 지닌 C₁₈, C₁₂의 알킬기를 각각 자체 내에 보유한 때문인 것으로 해석된다.

3. 10. 발수도에 미치는 촉매의 영향

발수제용 촉매가 발수도에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 발수제는 PODCW-6으로 고정시키고 각종 촉매를 변화시키면서 면직물에 발수처리 후 세탁 전후의 발수도를 측정하여 그 결과를 Fig. 4~5에 각각 나타내었다.

Fig. 4에서 면직물에 처리한 발수제용 촉매는 아세트산나트륨이 가장 좋은 발수도를 나타내었고 염화암모늄, 황산암모늄, 탄산수소나트륨의 순서로 좋게 나타났다. 이러한 사실은 발수제용 촉매의 전리하는 이온의 농도에 따른 영향으로써 전리이온의 농도가 크면 촉매의 영향 또한 커져서 양호한 발수도를 나타낸다고 생각된다.

Table 5. Crease Recovery and Tearing Strength of Cotton Fabrics Treated with Water-Repellent Agents

Kinds of tests Types	Crease recovery (%)			Tearing strength(g)		
	W ^{c)}	F ^{d)}	W+F	W	F	W+F
B-1 ^{a)}	57.4	47.6	105.0	558.0	455.1	1,013.1
B-2 ^{b)}	70.5	69.5	140.0	453.8	395.2	849.0
PODCW-6	66.3	62.1	128.4	658.7	431.6	1,090.3
PDDCW-2	60.1	55.1	115.2	662.5	447.3	1,109.8
PEDCW-1	78.4	65.2	143.6	530.9	301.1	832.0

a) Original fabrics not treated with water-repellent agent and resin

b) Fabrics treated with resin only

c) W stands for warp

d) F stands for filling

한편 Fig. 5는 촉매의 농도에 따른 강세탁 3회 후의 발수도 효과를 나타낸 것인데, Fig. 4~5에서와 같이 아세트산나트륨과 염화암모늄 촉매를 사용시에 상당한 내구성을 보였다. 이러한 현상은 섬유와 발수제간에 촉매의 작용으로 화학반응이 일부 일어났음을 입증해 주는 것으로 3.8의 발수제와 셀룰로오스 섬유와의 반응메카니즘에 있어서의 내용과 일치되는 것이다.

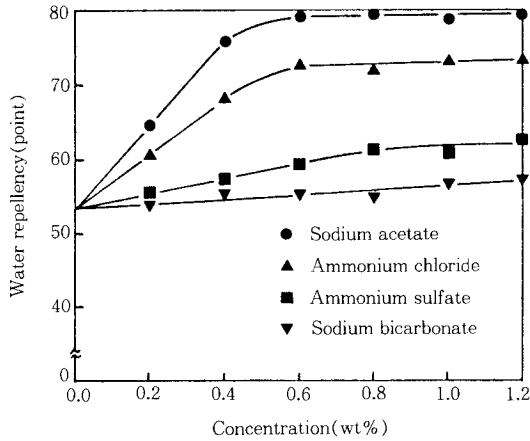


Fig. 4. Relations between catalyst concentration and water repellency after initial treatment of PODCW-6 on cotton fabrics.

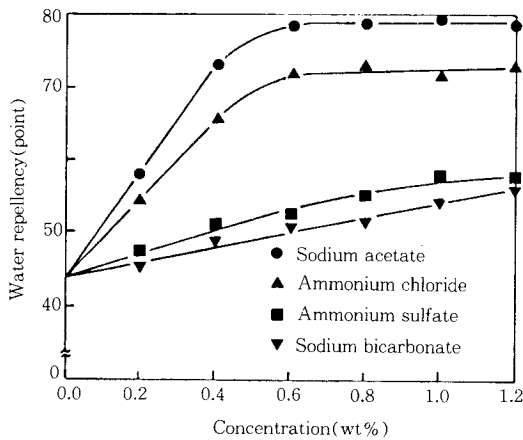


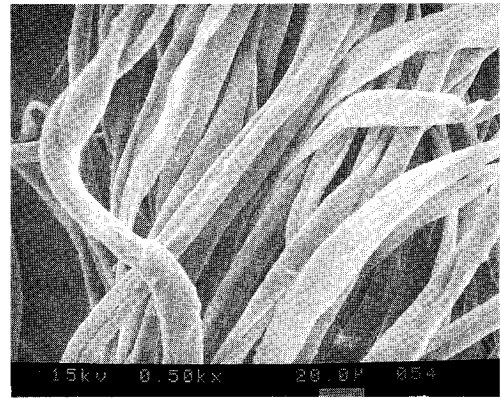
Fig. 5. Relations between catalyst concentration and water repellency after 3 times washing of cotton fabrics treated with PODCW-6.

또한 촉매의 농도는 0.6wt%가 적당하였다.

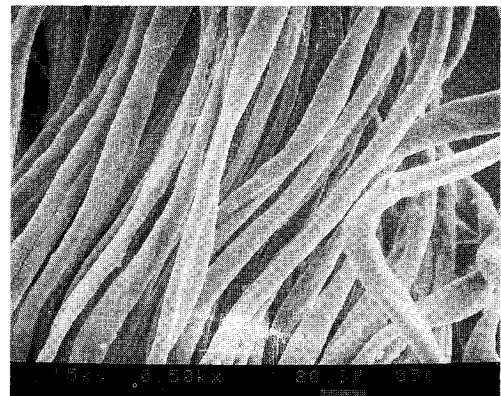
3. 11. 전자현미경적 고찰

Fig. 6은 PODCW-6을 3, 10, 30, 50wt%의 발수제 용액으로 면직물에 처리한 것과 미처리된 두 직물의 표면상태를 주사전자현미경 사진으로 나타낸 것이다.

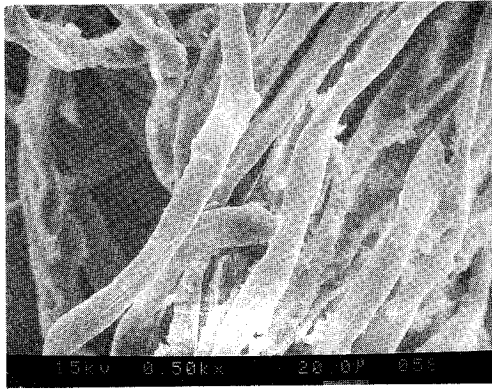
Fig. 6에서 미처리된 섬유의 표면은 평활한데 비해 부착물의 증가에 따라 섬유 표면이 점점 더 두꺼워졌으며, 특히 발수제 농도 10wt%에서 50wt%로 갈수록 단섬유 사이에 발수제가 충전되어서 단섬유를 밀집시키는 현상을 나타내었다.



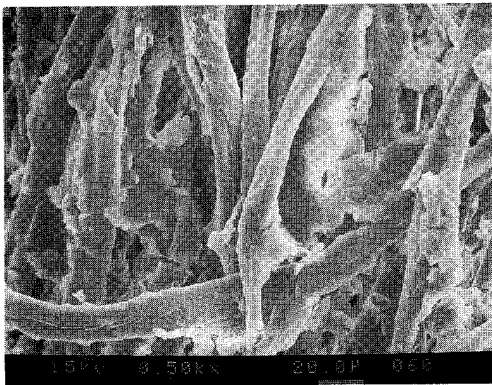
(a)



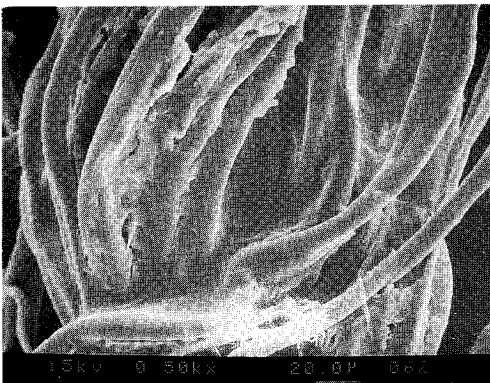
(b)



(c)



(d)



(e)

Fig. 6. Scanning electron micrographs of the surface of cotton fabrics treated with various concentration of PODCW-6. (a) 0%(x500), (b) 3%(x500), (c) 10%(x500), (d) 30%(x500), (e) 50%(x500).

4. 결 론

전보에서 합성한 발수제 모체수지인 poly(OMA-co-DAMA), poly(DMA-co-DAMA), poly(EMA-co-DAMA) 각각의 양이온화물, 본 실험에서 합성한 유연성 증진제인 지방산 카르바미드(ODTC)의 양이온화물(ODTCC), 왁스류 및 유화제들을 블렌드시켜 발수제 PODCW, PDDCW, PEDCW를 각각 제조하였다.

이들 제조된 발수제로서 면직물에 처리한 후의 물성변화를 실험하여 다음의 결론을 얻었다.

1. ODTCC 합성시 [AcOH]/[ODTC]의 반응몰비가 2.4 이상일 때 완전 양이온화가 이루어져 물에 완전히 유화되었다.

2. 제조된 발수제의 적정 열경화온도는 140~150℃였으며, 적정 사용농도는 3wt%이었다.

3. 발수제 PODCW-6, PDDCW-1, PEDCW-1을 면직물에 단독 또는 수지병용처리 후의 초기발수도와 3회 세탁 후의 발수도 간에는 큰 변화가 없어서 내구성 발수제임이 입증되었다.

4. PODCW-6의 발수도는 80정도로서 사용가능하였으나, PDDCW-1과 PEDCW-1의 발수도는 현저히 저하되었다.

5. 발수제용 촉매 4가지 중 아세트산나트륨이 가장 좋았으며, 촉매의 사용농도는 0.6wt%가 적당하였다.

감 사

본 연구는 1991년도 교육부 신소재분야 학술연구조성비에 의해 수행된 연구결과 중 일부이며 당 재단에 감사드립니다.

참고문헌

1. Heberlein Co. Ltd., Brit. Patent, 313,616(1930).
2. F. V. Davis, *J. Soc. Dyers and Colourists*, **63**, 260 (1947).
3. T. Z. Yoshizaki, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **54**, 777 (1951).
4. R. K. Lier, *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 766(1954).
5. Hoechst Co., Brit. Patent, 795,380(1958).
6. T. F. Gurvey, *Am. Dyest. Repr.*, **44**, 791(1955).

7. J. S. Shim and H. S. Park, *J. Korean Soc. Text. Eng. Chem.*, **12**, 20(1975).
8. J. S. Shim, S. I. Hong, and H. S. Park, *J. Korean Soc. Text. Eng. Chem.*, **12**, 109(1975).
9. K. Kubota, M. Takahashi, and Y. Katahira, Japan Kokai Tokkyo Koho, 86-251, 556(1986).
10. K. Ishikawa, S. Y. Yoshida, and Y. Masuda, Japan Kokai Tokkyo Koho, 86-266,667(1986).
11. H. Enders and G. Pusch, *Am. Dyest. Reprtr.*, **49**, 25(1960).
12. S. J. Oh, H. S. Park, and J. S. Bae, *J. Korean Fiber Soc.*, **29**, 429(1992).
13. H. S. Hahm and H. S. Park, *J. Korean Soc. Text. Eng. Chem.*, **26**, 207(1989).
14. Toa Kosei Kagaku Co. Ltd., Japan Kokai Tokkyo Koho, 80-52, 374(1980).
15. Asahi Glass Co. Ltd., Japan Kokai Tokkyo Koho, 82-180, 680(1982).
16. P. J. Smith, B. N. Patel, and J. S. Brooks, *Chem. Ind. (London)*, **22**, 804(1984).
17. R. L. Frenzels and M. L. Rosin, U. S. Patent, 4, 595,458(1986).
18. H. S. Park, Research Report, Coll. Eng., Pusan Nat'l Univ., 32, 277(1986).
19. H. S. Park and J. K. Lee, Research Report, Coll. Engl, Pusan Nat'l Univ., 33, 173(1987).
20. Y. K. Kim and H. S. Park, *Polymer (Korea)*, **17**, 49(1993).
21. H. S. Park, *J. Korean Soc. Text. Eng. Chem.*, **26**, 19(1989).
22. J. T. March, "An Introduction to Textile Finishing", p. 247, Chapman & Hall Ltd., New York (1950).
23. L. M. Miller, *Am. Dyest. Reprtr.*, **42**, 435(1953).
24. A. W. Baldwin and M. A. Roger, Brit. Patent, 538,946(1941).
25. F. Applegath and R. A. Franz, *J. Org. Chem.*, **26**, 3,304(1961).
26. D. Hummel, "Identification and Analysis of Surface Active Agents", p. 49, *John Wiley & Sons Inc.*, Sydney(1962).
27. *Ibid.*, p. 223.
28. *Ibid.*, p. 133.
29. 西一郎, 今井恰知朗, 笠井正威, "界面活性制便覽", 18th ed., p. 791, 産業圖書, 東京(1979).
30. 米孝夫, "界面活性제의性質と應用", 2nd ed., pp. 90-138, 講談社サイエンティフィク, 東京(1985).
31. K. Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", 3rd ed., p. 473, *John Wiley & Sons Inc.*, New York(1984).
32. H. S. Park, *J. Korean Ind. and Eng. Chem.*, **3**, 670(1992).
33. 日本油脂(株), "新版 界面活性制 ハントフワ", 工學圖書, 東京(1987).
34. W. C. Griffin, *J. Soc. Cosmetic Chemists*, **1**, 311 (1949).
35. J. P. McCarthy and R. E. Drozdowski, *Soap Cosmet. Chem. Spec.*, **65**, 33(1989).
36. W. A. Zisman, *Ind. Eng. Chem.*, **55**, 18(1963).
37. G. Saloman, "Adhesion and Adhesives", Vol. 1, Elsevier Publishing Co., New York(1965).
38. W. Schmidt, G. Kondela, and R. Gehm, Fr. Patent, 1,195,820(1959).
39. H. Rath, *Mell. Textilber*, **28**, 78(1957).
40. E. Brunschweiler and G. Siegrist, *Textilveredlung*, **19**, 305(1984).