

아크릴 공중합체와 지방산 카르바미드의 블렌딩에 의한 내구유연발수제의 제조에 관한 연구

—V. PET 직물에의 발수가공—

임완빈 · 김성길* · 박홍수**

국립기술품질원
*삼화페인트공업(주)
**명지대학교 공과대학 화학공학과

A Study on the Preparation of Durable Softening Water Repellent by Blending Acrylic Copolymer and Fatty Carbamide —Water Repelling Finish of PET Fabrics—

Im, Wan-Bin · Kim, Seong-Kil* · Park, Hong-Soo**

National Institute of Technology and Quality, Kwachon, Korea
**Sam-Hwa Paints Ind. Co. Ltd., Ansan, Korea*
***Dept. of Chemical Engineering, Myong Ji University, Yongin, Korea*

(Received Oct., 15, 1996)

ABSTRACT

Durable softening water repellents such as PODCW, PDDCW, and PEDCW were prepared by blending cationized polymers, fatty carbamide, waxes, and emulsifiers. The cationized polymers included poly (octadecyl methacrylate-co-2-diethylaminoethyl methacrylate) [PODC], poly (n-dodecyl methacrylate-co-2-diethylaminoethyl methacrylate) [PDDC] and poly (2-ethylhexyl methacrylate-co-2-diethylaminoethyl methacrylate) [PEDC]. After the PET fabrics were treated with these water repellents, water repellency, softness, and durability of the PET fabrics were examined by various methods : water repellency by the hydrostatic pressure and the contact angle methods, softness by crease recovery and tearing strength, and durability by washability, respectively. Rating of water repellency of PET fabrics treated with PODCW was 80⁺, but those treated with PDDCW and PEDCW were not high enough to be used in industry.

I. 서 론

Polyethylene terephthalate(PET) 직물은 탄력

이 있고 보온성과 태(축감)가 좋아서 착용감이 양호할 뿐만 아니라 나일론과 함께 열고정(heat set)성이 우수한 섬유이다.¹⁾

PET 직물을 가공시에 태의 향상과 발수성을 얻기

위하여 유연제와 발수제를 일욕법으로 동시에 처리하는데, 최근에는 유연효과와 발수효과를 동시에 직물에 부여하고 또한 내세탁성까지 얻는 내구유연발수제에 관한 연구가 많이 진행되어 왔다.^{2~6)} 그러나 폴리에스테르/면(P/C) 혼방직물에 처리하는 내구유연발수제에 관한 연구는 많이 있으나,^{7,8)} 소수성기의 합성 섬유인 PET 직물 자체는 내세탁성이 결여되어 PET 직물 단독처리용 내구유연발수제에 대한 연구사례는 거의 없다.

따라서 본 연구에서는 이미 저자 등이 제1보⁹⁾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 제2보¹⁰⁾에서 합성한 지방산 카르바미드염을 각각 블렌드하여 발수제 원액을 여러 비율로 변형시켜 물에 유화분산하여 제조한 다음, PET 직물에 단독 또는 수지병용으로 처리하여 물성을 조사하였다. 물성조사로는 주로 발수도, 내수도, 내세탁성, 방추도, 인열강도 및 접촉각 등을 측정하여 PET 직물에의 공업적 응용을 살펴보았다. 또한 발수제와 PET 섬유와의 반응메카니즘도 추정해보았다.

II. 재료 및 방법

1. 약 품

유화제로서 polyoxyethylene(10) stearylamine은 한국포리올사의 Konion SM-10[HLB 12.4, 아민가 75~83, 구름점 57~65°C, 적갈색 액상], polyoxyethylene(3) lauryl ether는 Konion LA-3(LA-3)[HLB 8.1, OH가 166.5~178.5, 투명액상] 및 Park¹¹⁾이 이미 합성한 Polyethylene glycol 400-tall oil ester(PTOE)[HLB 11.4, 담황색 고체상]의 3종류를 각각 선택하였다.

섬유가공용 수지로서는 일본의 Showa Polymer사제의 Milbane HP-2(HP-2)[글리옥살계, base resin], Milbane SM-850(SM-850)[멜라민계, control resin] 및 수지용 촉매로서 Milbane Fixer HC(HC)[복합금속염계]를, 이와는 별도로 Sumitomo

Kagaku사제의 Sumitex Resin M-3(M-3)[멜라민계, control resin]와 수지용 촉매로서 Sumitex Accelerator ACX(ACX)[아민염계]도 각각 사용하였다.

2. 발수제의 제조

발수제의 제조에 대해서는 이미 제2보¹⁰⁾에서 상세히 밝혔으나, 본 연구와의 관련성 때문에 그에 따른 이해를 돕기 위하여 간단히 서술하면 다음과 같다.

4구 플라스크에 유화제 LA-3 0.96g, SM-10 0.48g 및 PTOE 0.24g을 각각 넣고 파라핀(mp 60°C) 15g과 microcrystalline wax(mp 87°C) 2g을 취하여 60°C에서 완전용융시킨 후 N₂ 기류하에서 제1보⁹⁾의 PODC-2(OMA/DAMA 몰농도비 1.1의 양이온화물) 15g과 제2보의 지방산 카르바미드염인 ODTCC-3[1,3-di(2-octadecamidoethyl)-2,7-dioxy-1,3,6,8-tetraazacyclodecane의 양이온화물] 5g을 가하고 80°C로 가온하여 용융시킨 후, 80°C의 온수 120mL를 맹렬히 교반하면서 1시간동안 서서히 가해서 점도 1.3~1.5 cP의 유백색 점조액상 발수제(PODCW)를 얻었다.

또한 제1보에서의 모체수지 PDDC-2(DMA/DAMA 몰농도비 1.1의 양이온화물) 15g과 PEDC-1(EMA/DAMA 몰농도비 1.1의 양이온화물) 15g씩을 각각 가하고 기타 모든 조작방법과 배합량을 위와 같이 일정하게 하고서 블렌드시켜 발수제(PDDCW, PEDCW)를 각각 제조하였다.

3. 시료의 처리조건 및 측정기기

시료의 정련된 100% PET 직물(경사 75D/36 DTY, 위사 75D/36DTY)로서 발수제를 처리하는 조건은 다음과 같다. 우선 30°C의 항온욕(bath)에서 1 dip, 1 nip padder로 2회 패딩하여 2분간 침적시킨 후 wet pick-up은 80%로 하였다. 이들 처리시료는 열풍식 순환건조기(Lewis사제)로서 100°C에서 5분간 예비건조하고 다시 Flat Bed Press(Toyo Seiki Seisakusho제)를 사용하여 열경화¹²⁾시켜 물성측정용 시료로 사용하였다.

각종 발수제로 발수가공된 시료의 발수도(KS K 0590) 측정은 Spray Tester(환원기계제작소, HS-045형)로서, 내수도(KS K 0591) 측정은 Hydros-

tatic Pressure Tester(환원기계제작소, HS-057형)에 따라서 각각 행하였으며, 세탁시험(KS M 8267)은 S. J. K. Laundry Tester(Showa Juki 사제)을 사용하여 AOS계 생분해성 세제 2g/L의 세정액에서 액량비 30:1로 40°C에서 10분간 실시하였다.

또한 방추도(KS K 0550)와 인열강도(KS K 0535)는 Daiei Kagaku사의 Crease Recovery Tester와 Elemendorf Textile Tearing Tester로서 각각 측정하였으며, 접촉각 측정은 발수제가 처리된 PET 직물 표면의 5mm 높이에서 마이크로 주사기로 0.2cc의 물 방울을 떨어뜨려 이때 생기는 물/직물의 접촉각을 Erma Contact Angle Meter G-1(Goniometer형)으로 상온에서 좌·우 5회 측정하여 그 평균값을 구하였다.

4. 열경화온도 시험

시료에 발수제 단독 혹은 수지병용으로 실험 II.3과 같은 조건으로 처리하고, 경화온도 변화에 따른 발수도를 측정하였다.

단독처리시에는 각종 발수제 3g과 발수제용 촉매로서 아세트산나트륨 0.6g 및 물 97mL를 혼합하여, 수지병용처리시에는 발수제 3g과 아세트산나트륨 0.6g 이외에 수지로서 HP-2 6g과 SM-850 0.8g 및 수지용 촉매로서 HC 1.5g을 물 89mL와 혼합하여 시료의 발수제 처리용액으로 각각 제조·사용하였다.

5. 농도 시험

제조된 발수제를 1, 3, 5, 7g씩 취하고 이에 대응하여 아세트산나트륨을 0.2, 0.6, 1.0, 1.4g씩 변화시켜 가한 다음 여기에 물을 가하여 전체용액이 100g이 되도록 하였다. 이들 용액은 각각 시험 II.3과 같은 방법으로 시료에 처리한 후 150°C에서 5분간 열경화하여 발수도를 측정하고, 또한 세탁 후의 발수도를 측정함으로써 적정 발수제의 농도를 조사하였다.

6. 내세탁성 시험

실험 II.3과 같은 처리조건 및 방법으로 처리된 시료를 그대로 또는 3회 세탁하여 발수도를 측정하였다.

발수가공시는 발수제 단독 혹은 수지병용처리하였으며, 수지병용처리시에도 control resin만 병용해서, 또는 base resin과 control resin을 함께 병용해서 처

리하였다.

단독 및 base와 control resin 병용처리시의 발수제 용액은 실험 II.4와 같게 혼합 제조하였으며, control resin만을 병용해서 처리용액을 제조할시에는 단지 수지로서 M-3 2g과 수지용 촉매로서 ACX 0.2g을 사용하였다.

7. 내수도, 접촉각, 방추도 및 인열강도 측정

내수도와 접촉각 측정시는 실험 II.4의 단독처리시와 같게 하였고, 방추도와 인열강도 측정시에는 실험 II.4의 단독 및 수지병용처리 조건과 같게 하였는데, 모두 실험 II.3의 열처리 조건과 방법을 통하여 표준 상태에서 측정하였고, 열경화는 150°C에서 5분간하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 발수제의 배합비에 따른 유화안정성

발수제의 제조는 제2보에서 상세히 열거하였으나, 본 연구에서의 참고를 위하여 Table 1에 이에 관한 배합비를 나타내었다.

Table 1에서 60°C의 파라핀을 사용한 것은 내수도와 평활 및 발수효과의 향상 때문이고, 녹는점 87°C의 microcrystalline wax를 소량 가한 것은 기름에 대한 친화력을 증진시키기 위한 것이다.¹³⁾ LA-3, SM-10, PTOE는 왁스용 유화분산제로서; 공중합체의 양이온 화물 PODC-2, PDDC-2 및 PEDC-1은 발수제의 모체수지로서, 또한 지방산 카르바미드의 양이온화물인 ODTCC-3은 발수제에 유연효과와 내수도 증진을 위하여 각각 사용하였다.

Table 1의 PODCW-1과 -2는 왁스류와 유화분산제와의 O/W형 유화 안정성이 떨어져 상온에서 분리되었고, PODCW-3은 유화안정성이 양호하였다. PODCW-4는 왁스량을 증가시킨 것인데 15°C 이하에서 분리되어 냉각안정성이 나빴으며, PODCW-5는 왁스량을 감소시킨 경우로서 발수도가 저하되었다. PODCW-6은 물에 유화분산이 잘될 뿐만 아니라 -5°C의 냉각안정성도 좋게 나타났고, PODCW-7은 PODC-2의 첨가량을 PODCW-6에 비하여 증가시킨 것인데 16°C이하에서 분리되었다. PODCW-8과 -9는 ODTCC-3의 첨가량 변화에 따른 결과로서 POD-

Table 1. Preparation of water repellents

Products	Materials								Blending conditions		η^* (cP)
	Paraffins (g)	Microcrys- talline wax (g)	LA-3 (g)	SM-10 (g)	PTOE (g)	Copolymer (g)	ODTCC -3 (g)	Water (mL)	Temp (°C)	Time (min)	
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 15	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	-
PODCW-1	15	2	0.96	0.48	0.24	PODC-2 15	5	120	80	60	4.3
PODCW-1	15	2	0.96	0.48	0.24	PODC-1 15	5	120	80	60	2.7

*Viscosity was measured by a cone-plate viscometer with 50% water solution of water repellent at 25°C

CW-8은 유연효과의 저하로, PODCW-9는 ODT-CC-3의 PODC-2 등과의 상용성 저하로 인하여 분리되었다.

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

따라서 본 연구에서는 위의 결과로 보아 냉각 및 유화안정성이 좋은 PODCW-3, -5, -6과 PDDCW-1 및 PEDCW-1의 발수제를 선정하였다.

2. 열경화온도의 영향

발수제 3종류를 택하여 PET 직물에 단독 혹은 수지병용으로 처리한 것의 열경화온도와 초기발수도와 의 관계를 Fig. 1에 나타내었다.

단독 혹은 수지병용처리시에 발수제 모두 150°C에서 최고의 발수도를 나타내었고, 130°C를 전후로 하여 발수도가 급격히 저하되었으며, 180°C 이상의 고온에서도 발수도가 떨어졌다. 130°C 이하에서 발수도가 저하되는 것은 적정 열경화온도에 도달하지 못함을 뜻하는 것이고, 180°C 이상에서 발수도가 떨어지는 것은 고온에서 PET 직물 울실의 물성변화가 일어나 인장강도 및 내수도 저하에 따른 현상으로 보여진다.

따라서 적정 열경화온도는 150°C로 추정되며, 이 온

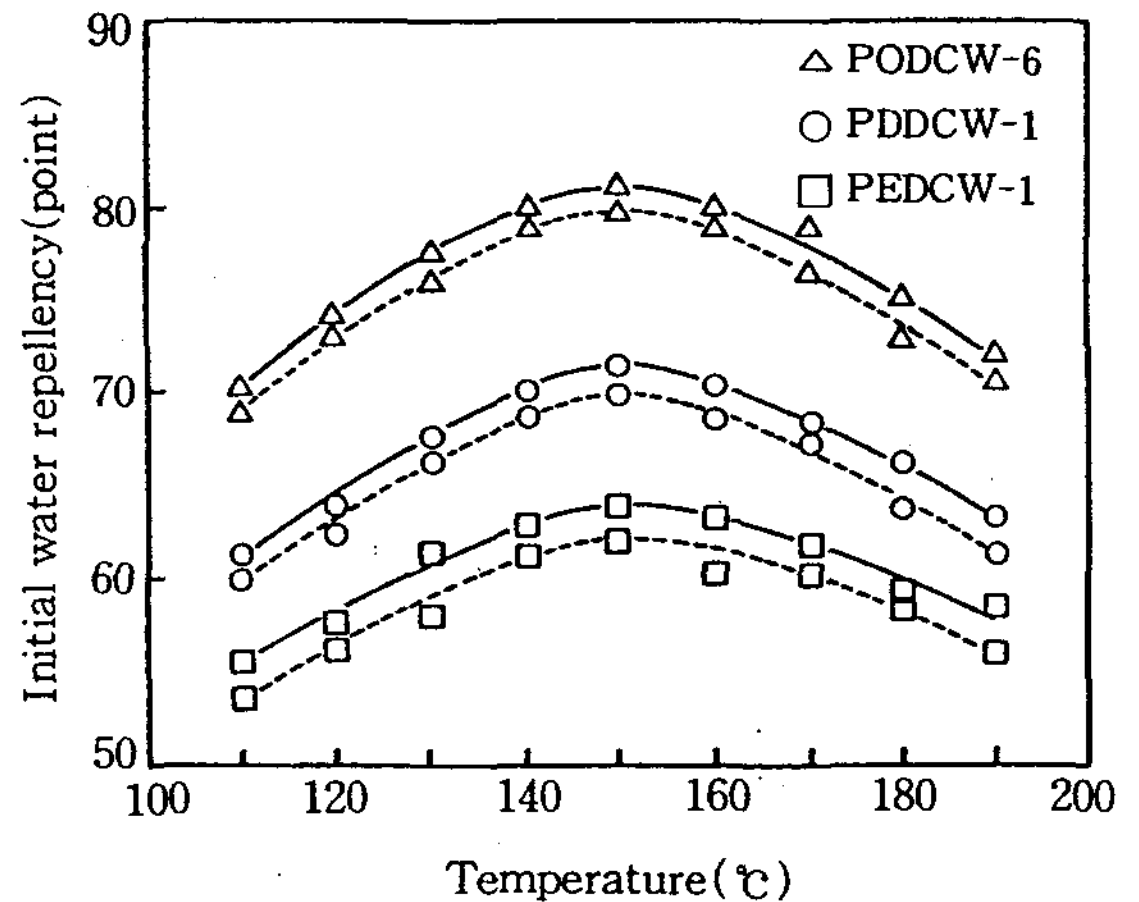
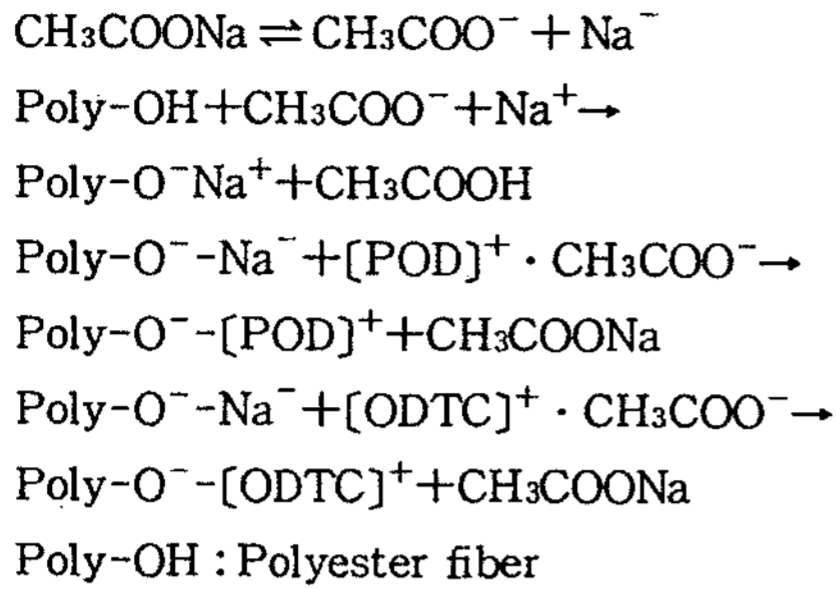


Fig. 1. Effects of curing temperature on initial water repellency of PET fabrics treated with water repellents : solid line(independent treatment), dotted line(conjunct treatment).

도에서 최고의 발수도를 나타내는 이유는 뒤의 3.8의 Scheme 1에서와 섬유와 발수제간의 일부 화학적 결합이 동반되기 때문인 것으로 추측된다. 또한 발수도는 PODCW-6 > PDDCW-1 > PEDCW-1의 순서로 나타났는데, 이는 Table 1의 결과를 미루어 보아 발수도가 모체수지인 PODC-2, PDDC-2, PEDC-1에 좌우됨을 알 수 있었고, 결국 C₁₈ > C₁₂ > C₈의 순



Scheme 1. Reactions at the polymer end group of polyester fiber.

서로서 긴사슬의 지방족기가 많은 즉, 친유성이 큰 폴리머일수록 발수도가 향상됨을 알 수 있었다.

3. 농도의 영향

발수제 3종류의 사용농도를 변화시키면서 PET 직물에 처리하여 초기 및 3회 세탁 후의 발수도를 측정 한 결과를 Fig. 2에 표시하였는데, 발수제 농도 3~4 wt%에서 가장 좋은 발수도를 나타내고 있으므로 3 wt%를 적정 사용농도로 추정하였다. 한편 발수제 농도를 증가시켜도 발수도가 PODCW-6인 경우 80⁺였고, PDDCW-1과 PEDCW-1은 모두 70⁺ 이하로서 발수도가 나쁘게 나타났다.

4. 내세탁성

발수제를 III.3의 세탁조건으로 처리한 후의 발수도를 측정하여 그 결과를 Table 2에 표시하였다.

일반적으로 수지가공시에 base resin은 단독처리가 곤란하여 반드시 control resin과 병용처리를 해야 하지만 control resin은 단독처리가 가능하다. Control

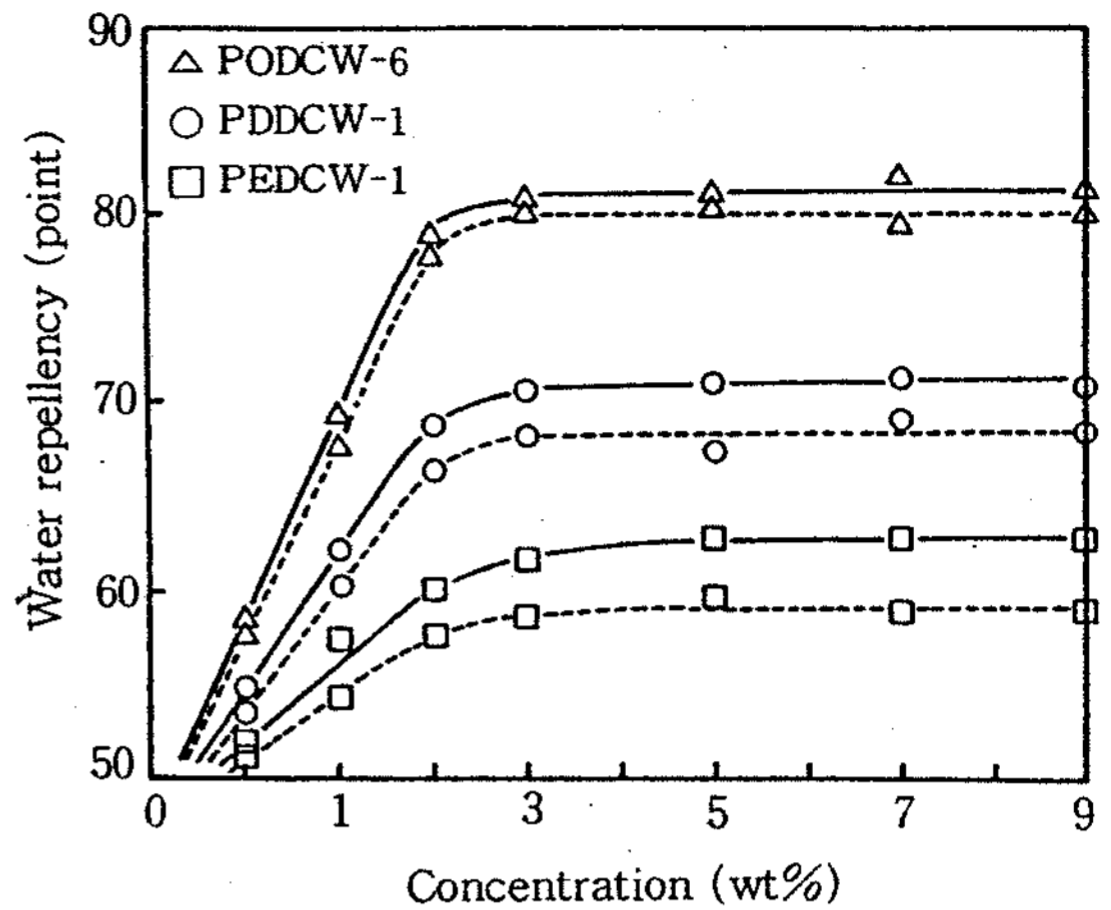


Fig. 2. Relations between treating concentration and water repellency of PET fabrics treated with water repellents: solid line(initial), dotted line (after 3-time washing).

resin으로 M-3를 사용한 것은 이 수지가 섬유공업의 수지가공용으로 널리 사용되고 있으며, 또한 가공수지가 바뀔 때의 발수제와의 상용성 여부 및 발수도에 미치는 영향 등을 내세탁성 결과와 함께 비교·검토해보기 위하여 선택한 것이다.

Table 2에서 단독처리시 PODCW-6인 경우 초기 발수도가 80⁺인데 반하여 3회 세탁 후의 발수도가 80을 나타냄으로써 내구성을 지니고 있음을 알았다. 그러나 PDDCW-1과 PEDCW-1은 역시 내구성은 지니고 있었으나 발수도가 상당히 저하되어 공업적 적용은 어려울 것으로 판단되었다.

5. 내수도

내수도 시험은 발수가공 직물 보다는 내수압이 높은

Table 2. Effects of laundering on the water repellency of PET fabrics treated with water repellents

Water repellents	Independent treatment		Conjunct treatment ^{a)}		Conjunct treatment ^{b)}	
	Initial	After 3-time washing	Initial	After 3-time washing	Initial	After 3-time washing
PODCW-6	80 ^{+c)}	80	80 ⁺	80	80	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) 80⁺ means the mid-point of 80 and 90⁻

b) Addition of control and base resins

d) 70⁺ means the mid-point of 70 and 80⁻

방수가공 직물의 일정한 면적에 정수압을 걸어 물의 누수정도에 의해서 방수도를 측정하는 시험인데, 내수도 시험법¹⁴⁾에는 수압법, 일정수압법 및 누수도법의 3가지가 있다.

본 실험에서는 가장 많이 사용되고 있는 수압법에 의하여 시료의 내수도를 측정하였는데, PODCW-6은 내수압 215mm로서 다소 양호하였으나, PDDCW-1과 PEDCW-1의 내수압은 170mm와 48mm로 각각 나타나 불량하게 나타났다. 앞의 Fig. 1에서의 발수도 값과 비교해 볼 때, 대체적으로 발수도와 내수도 값은 서로 비례관계가 성립함을 알 수 있었다.

6. 접촉각에 의한 발수성 진단

일찍이 Saloman¹⁵⁾은 각종 폴리머의 임계표면장력 값을 구하였고 액체의 표면장력이 임계표면장력보다 클 때는 젖지 않는다고 보고하였다.

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 근거로하여 발수제로서 처리된 PET 직물에 대한 접촉각을 각각 측정한 결과, PODCW-6은 좌 105.1° 우 99.5°, PD-DCW-1은 좌 91.5° 우 89.7° 및 PEDCW-1은 좌 82.3° 우 80.8°로 각각 나타났다.

위의 접촉각 측정에서 측정값 자체가 발수도 값은 아니지만 발수도가 높은 PODCW-6쪽이 접촉각이 크게, 반대로 발수도가 낮은 PEDCW-1쪽이 접촉각이 작게 나타나 III.5에서의 발수도와 내수도 값에서와 같

이 발수도가 커질수록 접촉각도 커짐을 알았다. 그러나 직물의 접촉각 측정시에 오차가 커서 접촉각 측정값으로 발수성 유무를 진단하기에는 다소 어려움이 있었다.

7. 방추도 및 인열강도

방수가공 처리된 PET직물의 방추도와 인열강도 측정 결과를 Table 3에 나타내었다.

일반적으로 방추도와 인열강도는 측정된 경·위사의 값을 합산하여 평가를 내리는데, 발수제 혹은 섬유가공용 수지를 전혀 처리하지 않은 B-1에 비하여 섬유가공용 수지만을 처리한 B-2는 방추도가 현저히 증가함에 비추어 인열강도가 저하되었고, 또한 3종류의 발수제를 처리한 시료의 방추도와 인열강도 값이 B-1보다 현저히 증가하는 양상을 보였다. 또한 3종류 발수제 처리시료의 방추도 값은 별 차이가 없었으나 인열강도 값은 뚜렷이 구분되어 PODCW-6 > PD-DCW-1 > PEDCW-1의 순서로 증가하였다.

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

8. 발수제와 PET 섬유와의 반응메카니즘 추정

발수제의 주성분이며 공중합체인 PODC와 ODT-

Table 3. Crease recovery and tearing strength of PET fabrics treated with water repellents

Kinds of tests Types	Crease recovery(%)		Tearing strength(g)	
	W ^{c)}	F ^{d)}	W ^{c)}	F ^{d)}
B - 1 ^{a)}	88.3	79.5	1341.1	993.7
B - 1 ^{b)}	87.4	94.1	1005.4	894.3
PODCW - 6	84.0	88.6	1395.1	1205.4
PD-DCW - 1	87.6	90.1	1401.8	1125.5
PEDCW - 1	87.5	90.3	1451.0	1018.7

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

^{b)} Fabrics treated with resin only

^{c)} W stands for warp

^{d)} F stands for filling

- 82, 43(1993).
3. Hua, Z. : *J. China Text. Univ. Engl. Ed.*: 9, 20 (1992).
 4. Burman, D., Stewart, G. R. and Waterson, N. : Eur, Patent, 602095 A1(1994).
 5. Kuraray Co. Ltd. : Jap. Patent, J04247151 A (1992).
 6. Park, H. S. : *J. Korean Fiber Soc.*, 30, 928 (1993).
 7. Fite, F. J. : *J. Text. Inst.*, 84, 582(1993).
 8. Park, H. S., Kim, Y. G., Choung, Y. S., Choi, B. J. and Lee, K. C. : *J. Korean Oil Chem. Soc.*, 8, 9(1991).
 9. Kim, Y. K., and Park, H. S. : *Polymer(Korea)*, 17, 49(1993).
 10. Kim, Y. K., Lee, C. M., Park, E. K. and Park, H. S. : *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 5, 345(1994).
 11. Park, H. S. : *J. Korean Soc. Text. Eng. Chem.*, 26, 19(1989).
 12. March, J. T. : "An Introduction to Textile Finishing", p. 247, Chapman & Hall Ltd., New York(1950).
 13. Othmer, K. : "Encyclopedia of Chemical Technology", 3rd ed., p. 473, John Wiley & Sons Inc., New York(1984).
 14. Moilliet, J. L. : "Waterproofing and Water-Repellency", pp. 278~281, Elsevier Publishing Co. London(1963).
 15. Saloman, G. : "Adhesion and Adhesives", Vol. 1, p. 1, Elsevier Publishing Co., New York(1965).