

경사호제로서 비닐아세테이트 공중합물의 합성과 성능

최민호, 이명학
한국섬유기술연구소

1. 서론

가호는 제직공정중에서 받게되는 인장, 굽힘 및 마모에 견딜 수 있도록 경사에 호제를 처리하는 공정으로서 가호 공정의 효율은 호제의 필름형성능, 유동학적 성질, 호제와 실사이의 접착력, 호제의 침투성, 실의 특성 및 가호기등에 영향을 받기 때문에 목적에 따라 가장 적합한 호제를 선택하는 것이 중요하다.^{1~5}

면사 가호의 경우, 주로 전분과 PVA를 주성분으로 하는 배합호제를 사용하고 있는데 전분의 유동성질이 온도에 따라 변하기 때문에 고온에서 호화시켜 점도가 균일하고 안정화된 호액을 준비한다. 또한, 호부착량 및 가호를 균일하게 하기 위하여 높은 온도에서 가호해야 하고, 제직후에는 염색, 가공에 영향을 미치지 않도록 호제를 완벽하게 제거하기 위하여 효소 처리후 고온에서 가성소다로 정련처리하는 등 용수, 약제 및 에너지 비용면에서 단점이 있다.⁴ 한편, 탈호공정에서 발생하는 PVA는 생물학적인 처리방법에 의해서 처리가능하지만 분자량이 크기때문에 분해되는데 상당한 시간이 소요되며 COD값이 높기때문에 폐수처리비용이 높을 뿐아니라 환경적으로 문제가 발생된다.⁶

이러한 문제를 해결하기 위하여 고온용융가호법, 고압압착법, 거품가호법등과 같은 저온에너지 가호방법^{7~9}과 PVA, 아크릴계 호제등의 합성호제를 한의여과장치로 회수하여 재활용하는 방법^{10~13}에 대해서 많은 노력을 경주해 왔지만, 아직까지는 면사의 가호면에서 뚜렷한 해결방안은 없는 상황이다.

따라서 본 연구에서는 호제의 쿠킹 등, 가호공정을 단순화시키고 탈호가 용이한 호제를 제조하기 위하여 유화중합법을 이용하여 아크릴 단량체들의 중합물을 합성하여 면가호사의 물성에 미치는 효과를 검토하였고, 또한 호제의 제조원가측면을 고려하여 비닐아세테이트와 아크릴 단량체들의 공중합물에 대해서도 경사호제로서의 사용가능성을 검토하였다.

2. 실험

2.1 시약

중합체 제조에 사용한 아크릴산(AA), 비닐아세테이트(VAc), 부틸아크릴레이트(BA), 메틸 메타크릴레이트(MMA)등의 단량체는 시약용을 사용하였다. 계면활성제로는 Sodium dodecyl benzene sulfonate (Junsei Chem. Co)와 octylphenoxy polyethoxy ethanol(Triton X-405 : Union carbide Chem. & Plastic company Inc.)시약용을 사용하였다. 보호콜로이드로 PVA(PVA 217, Kurare)를 사용하였다. 또한 반응개시제와 환원제로서는 ammonium persulfate(Junsei Chem. co.)와 sodium bisulfite(Junsei Chem. co.) 시약용을 사용하였고, 완충용액으로 암모니아 용액(순도: 28%)시약용을 사용하였다.

2.2 유화 공중합¹⁴

2.2.1 단량체 에멀전의 제조

단량체 에멀전 제조용 반응기에 계면활성제와 이온교환수를 넣고 교반하면서 단량체를 첨가한 후 완충용액을 첨가하여 단량체 에멀전을 제조한다.

2.2.2 중합

중합반응기에 이온교환수, 계면활성제 및 보호콜로이드를 넣고 교반하면서 온도를 80℃로 상승시켜 완전히 용해시킨다. 이때 반응기 내부로 질소를 주입하여 반응기내에 잔존하는 산소를 제거한다. 반응기의 온도를 63℃정도로 낮추고 일정한 양의 단량체 에멀전, 반응개시제 및 환원제를 반응기에 주입하여 30분정도 반응시킨후 나머지 환원제를 반응기에 넣고 온도를 67℃상태로 유지하면서 남아있는 단량체 에멀전과 반응개시제를 3시간 동안에 서서히 투입하여 반응시킨다. 단량체 에멀전의 주입 완료후 70℃에서 1시간 정도 반응시킨후 중합율을 측정하고 미반응 단량체가 많이 존재하는 경우에는 후기반응 개시제와 후기 환원제를 사용하여 중합한다.

2.3 중합물의 분석

2.3.1 중합율¹⁴

중합율은 무게 측정법에 의해서 측정하였다.

2.3.2 평균 분자량

중합물의 평균분자량은 LC- 10AD (Shimadzu, 일본) 장치에 Waters styragelTM 컬럼을, 이동상으로는 1ml/min의 유속의 DMF를 사용하였고, RI 디텍터를 사용하였다.

2.3.3 적외선 분광스펙트럼 분석

중합물로 필름을 제조한 다음 FT-IR 분광분석기(Magna-IR Spectrometer 550, Nicolet)를 사용하여 성분분석을 하였다.

2.3.4 점도

중합물의 점도는 Brookfield LVT형 점도계(Brookfield Engineering Labs. Co., Ltd)를 사용하여 30℃에서 측정하였다. 이때 사용한 스피들 번호는 No. 2이며, 회전속도는 60r.p.m.으로 하였다.

2.4 경사가호

실험실용 가호기(Roches사, 영국)를 이용하여 Ne 40 면사에 대해서 호액농도를 8~16%범위내로 변화시키면서 가호하였는데 호박스의 온도는 30℃, 압착탈수압력은 4psi, 건조실린더의 온도는 110℃, 가호속도는 20m/min로 고정하였다.

2.5 가호사의 물성

2.5.1 호부착률

가호사의 호부착률은 JIS L-1095, 7-27방법에 따라서 구하였다.

2.5.2 인장강신도

표준상태에서 USTER tensorapid III (C.R.E 형)을 이용하여 KS K 0409의 시험법에 따라

서 시료당 200회를 측정하였다.

2.5.3 잔털

잔털은 Zweigle hairiness 시험기(모델 G-565형)를 이용하여 가호사 1Km에 대한 3mm 이상의 잔털 수를 구하여 10m당의 갯수를 구하였다.

2.5.4 포합력

TM식 사포합력 시험기(大榮機械, 일본)를 이용하여 시료 10올에 400gf의 하중을 부여한 다음 시료가 절단될 때까지의 마찰회수를 측정하는 것으로, 한 시료에 대해서 10회 측정하여 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 중합물 분석

3.1.1 중합물 및 무게 평균분자량

아크릴산(AA)과 비닐아세테이트(VAc)의 유화공중합은 개시제 및 환원제 농도 등의 반응 조건이 동일한 경우에는 비닐아세테이트양이 증가할수록 초기 중합 반응속도가 느린 경향을 보였지만, 반응후기에는 반응이 급격하여 최종 중합수율은 95%이상 이었으며 중합물의 무게 평균 분자량은 약 200,000~300,000 정도 였다.

3.1.2 중합물의 구조 분석

비닐아세테이트와 아크릴산의 공중합물에 대해 FT-IR 스펙트럼을 분석한 결과, 1722cm^{-1} 에서 COOH와 COOCH_3 의 C=O피크가 겹쳐져 나타나고, 비닐아세테이트의 비율이 증가함에 따라서 1370cm^{-1} 에서 $-\text{CH}_3$ 피크가 증가하고, 비닐화합물의 $\text{CH}=\text{CH}_2$ 피크가 940cm^{-1} 에서 증가하므로 공중합물이 합성되었음을 확인할 수 있다.

3.2. 가호사 물성

3.2.1 단량체 중합물의 종류에 따른 가호사 물성

Fig. 1은 단량체 중합물의 종류에 따른 가호사의 절단강력과 신도를 나타내고 있다. 단량체의 종류에 따라서 호부착률에 차이가 있지만 가호사의 절단강력에는 AA와 VAc 중합물이 MMA와 BA보다는 높게 나타났다. 그러나 신도에 있어서는 단량체 중합물의 종류에 따라서 차이를 보이지 않고 있다.

Fig. 2는 단량체 중합물의 종류에 따른 가호사의 잔털과 포합력을 나타내고 있다. AA와 BA 중합물이 잔털수가 상대적으로 크게 감소되어 있으며, 내마찰력에 있어서는 AA와 VAc 중합물이 높게 나타났다. 특히 BA는 중합물의 점착성으로 인하여 잔털등이 분리로드등에 부착되어 잔털수가 감소되었다.

이와같은 결과로부터 점착력 향상에는 AA가 효과적이고, 절단강력과 내마찰력에는 AA와 VAc가 효과적임을 알 수 있었다. 또한 BA는 점착성으로 인하여 가호사가 물성이 크게 감소되었으며, MMA는 면사에 대한 점착력이 약하기 때문에 물성보완을 위해서는 다른 단량체들과 공중합되어 사용되어야 할 것으로 사료된다.

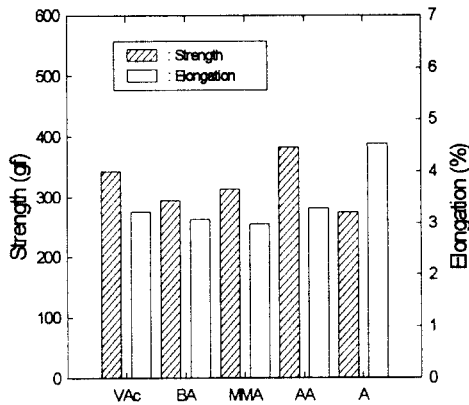


Fig. 1 Dependence of yarn strength and elongation on monomer types.
(size add-on : 11%, BA, MMA : 9%
A : unsized cotton yarn, Ne 40)

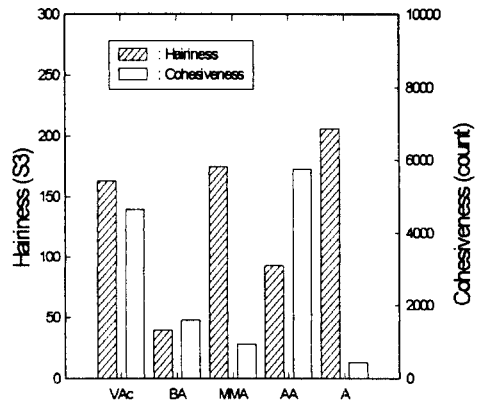


Fig. 2 Dependence of yarn hairiness and cohesiveness on monomer types.
(size add-on : 11%, BA, MMA : 9%
A : unsized cotton yarn, Ne 40)

3.2.2 비닐아세테이트/아크릴산의 조성비에 따른 아크릴 공중합물의 가호사 물성

아크릴산 중합물이 호제로서 사용가능성이 가장 양호하였지만 호제의 제조원가 측면에서 볼 때 비닐아세테이트의 가격이 저렴하기 때문에 비닐아세테이트의 첨가량에 따른 가호사의 물성을 측정하였다.

Fig. 3은 비닐아세테이트/아크릴산의 조성비에 따른 아크릴 공중합물의 절단강력과 신도를 나타내고 있다. 절단강력의 경우, 아크릴산 공중합물과 공장가호사가 비슷하였다. 그러나 신도에 있어서는 공장가호사(A)보다는 18~26%정도 높게 나타났다. 그리고 공중합물의 조성비에 따라서 절단강력은 큰 차이가 없지만 신도면에서는 비닐아세테이트 비율이 높아짐에 따라서 감소하였다.

Fig. 4는 비닐아세테이트/아크릴산의 조성비에 따른 잔털과 포합력에 대한 결과를 나타내고 있다. 비닐아세테이트 함량 50%미만의 경우 잔털 수는 공장가호사(A)보다 호부착률이 낮음에도 불구하고 상대적으로 크게 감소하였다. 또한 포합력의 경우에는 비닐아세테이트의 비율이 25%인 경우에는 공장가호사(A)와 비슷한 결과를 보이지만 50%이상 첨가된 경우에는 매우 낮게 나타났다.

3.2.3 삼원공중합물(P(VAc-MMA-AA))의 가호사 물성

비닐아세테이트 중합물의 물성을 보완하기 위하여 MMA와 AA를 공중합시킨 삼원공중합물[P(VAc-MMA-AA)]에 대해서 호제로서의 사용가능성을 검토하기 위하여 가호사의 물성을 검토하였다. 삼원공중합물은 비닐아세테이트 중합물보다 절단강력은 증가되었으나 신도는 차이가 없었다. 또한 공장가호사의 절단강력과 신도와는 차이가 없음을 나타내고 있다.(Fig. 5)

그리고, P[VAc-MMA-AA])는 잔털눙힘에 있어서는 효과가 없지만, 포함력은 비닐아세테이트 중합물에 비해서 약간 증가되었다. 그러나 포함력이 공장가호사보다는 작은경향을 나타내므로 이에대한 물성보완이 필요한 것으로 생각된다. (Fig. 6)

4. 결론

비닐아세테이트와 아크릴 단량체의 중합물, 그리고 단량체들의 공중합물에 대해서 경사가호제로서 사용가능성을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 단량체 중합물들의 중합율은 95%이상이었고, 무게평균분자량(Mw)은 200,000~ 300,000 정도 였다.

2) 면사에 대한 접착력은 아크릴산이 효과적이며, 절단강력과 내마찰력에는 비닐아세테이트와 아크릴산이 효과적임을 알 수 있었다.

3) P(AA), P[(AA-VAc),75/25]은 가호사의 절단강력, 신도, 모우눙힘효과가 우수하고, 특히 포함력에 있어서 공장가호사보다 우수하기 때문에 면사에 대한 경사가호제로서 사용할 수 있음을 확인할 수 있었다.

4) P(VAc-MMA-AA)는 비닐아세테이트 중합물에 대해서 절단강력과 신도면에서는 가호사의 물성을 향상시키는 효과가 있지만, 잔털눙힘과 포함력에 대해서는 물성보완이 필요하다.

참고 문헌

1. W. L. Kim, J. K. Lee, and T. J. Kang, *J. Korean Fiber Soc.*, **25**, 204(1988)
2. S. D. Slauson, B. Miller, and L. Rebenfeld. *Text. Res. J.*, **54**, 655(1984)
3. S. D. Slauson, B. Miller, and L. Rebenfeld. *Text. Res. J.*, **55**, 181(1985)
4. J. P. Moreau, *Text. Chem. Colour*, **13**, 273 (1981)
5. P. K. Hary and T.A. Subramania, *Text. Asia* , **18**, 16(1987)
6. S. H. Cho, *J. Korean Fiber Society*, **33**, 1138(1996)
7. P. K. Hary and B. K. Behera, *Text. Res. J.*, **59**, 597(1989)
8. J. Trauter, *Int. Text. Bull. Fabric Forming*, **4/84**, 27(1984)
9. C. G. Namboodri, *Text. Res. J.*, **56**, 87(1986)
10. M. Diehl, W. Schindler, *Melliand (Eng)*, E6(1995)
11. M. Diehl, W. Schindler, *Melliand (Eng)*, E34(1995)
12. V. Heap, "Development of New Synthetic sizes for Polyester/Cotton Blends",
Proceedings 3rd. International Sizing Symposium, Manchester, England, (1977)
13. A. Bayazeed, M. H. El Rafie, Kh. F. El-Tahlway, *Melliand (Eng)*, E62(1996)
14. B. P. Huo, A. E. Hamielec and J. F. Macgregor, *J. Appl. Poly. Sci.*, **35**,
1409(1988)

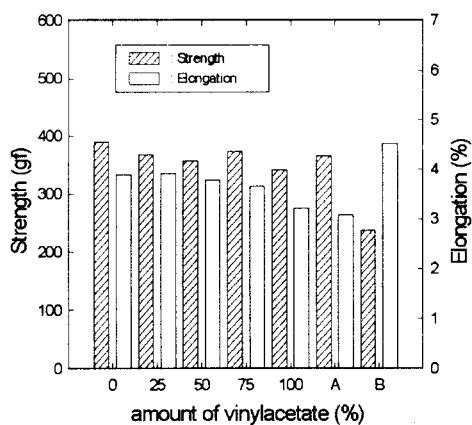


Fig. 3. Dependence of yarn strength and elongation on vinyl acetate for acrylic acid/vinyl acetate copolymer.

(size add-on : 13%, A : 16%

A : mill sized yarn,

B : unsized cotton yarn, Ne 40)

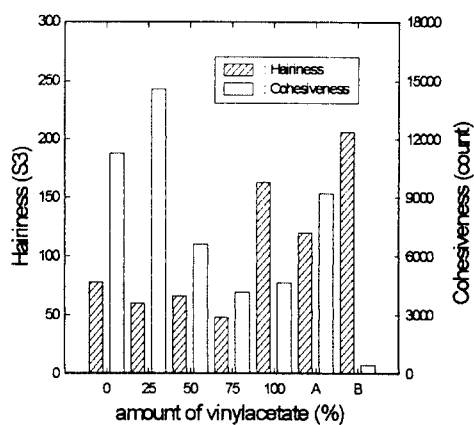


Fig. 4. Dependence of yarn hairiness and cohesiveness on vinyl acetate for acrylic acid/vinyl acetate copolymer.

(size add-on : 13%, A : 16%

A : mill sized yarn,

B : unsized cotton yarn, Ne 40)

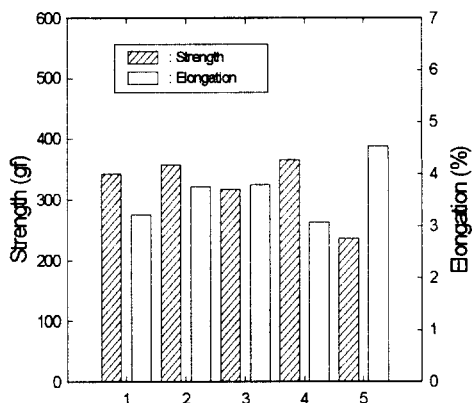


Fig. 5. Dependence of yarn strength and elongation according to monomer composition ratio in P(VAc-MMA-AA).

1. VAc, 2. 65/15/20, 3. 65/25/10

4. mill sized yarn,

5. unsized cotton yarn, Ne 40)

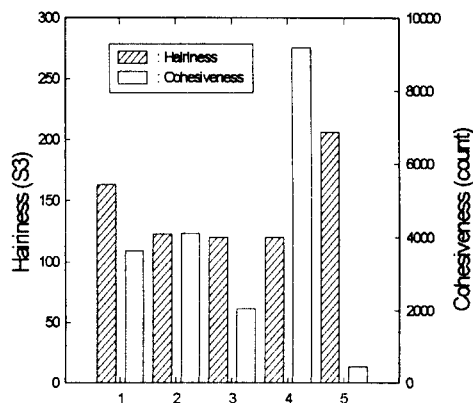


Fig. 6. Dependence of yarn hairiness and cohesiveness according to monomer composition ratio in P(VAc-MMA-AA).

1. VAc, 2. 65/15/20, 3. 65/25/10

4. mill sized yarn,

5. unsized cotton yarn, Ne 40)