

발수가공 데이터의 분산분석 ANOVA for Water Repellent Finish data

尹 重 範*

ABSTRACT

Most of silicone used for water repellent finish is MHP (methyl hydrodiene polysiloxane), which is formed by hydrolysis and condensation polymerization of MHD (methyl hydrodiene dichlorosilane: Me H Si Cl_2). The cross-linking theory explains the water repellent mechanism of MHP.

The silicone finish on fiber could improve in handle, softness, abrasion resistance, soil repellency, tear strength and crease resistance, as well as water repellency.

According to using method silicone-water repellent finishing agents, could be divided into air dry type and curing type. MHP is the typical curing type of water repellent finishing agent, and this type requires the curing temperature above 150°C at least.

High curing temperature is the very drawback of this curing type. For this reason, there has been global interest in the lowering of its temperature.

The objective of this study is to investigate merits of alkali treatment for silicone finishing by ANOVA and LSD (least significant difference).

1. 서 론

섬유제품의 발수가공에 사용되는 실리콘제품의 대부분은 Methyl Hydrodiene Polysiloxane (이하 MHP 라 칭함)으로서 methyl hydrodiene dichlorosilane 의 가수분해, 탈수축합에 의해서 만들어진다.

MHP 의 발수 메카니즘은 Norton 모델 (1944)에 의해서 설명되어 왔으나 methylchloro-

*韓國衣類試驗檢査所 品質指導部長

silane 을 정제하지 않고 혼합물상태로 실험한 잘못이 노출되어 현재는 가교이론으로 대체되었다. 이 가교이론은 Fortress(1954), 中尾(1955), Weltzien(1956) 등에 의해서 제안된 것으로 Glenz(1960), Watt(1960) 등에 의해서 채택되고 있다.

섬유제품에 실리콘 가공을 해주면 발수성 뿐만 아니라 태, 유연성, 마모강도, 인열강도, 방오

성, 방추성 등을 동시에 향상시킬 수 있다.

실리콘 발수제를 사용법에 따라 분류하면 풍건용과 열처리용으로 나누어지고 전자는 내구력이 낮아서 가정용 발수제로, 후자는 내구력이 커서 공업용으로 이용된다. 특히 열처리용 실리콘 발수제는 MHP가 주체를 이룬다.

열처리용은 적어도 150℃ 이상의 가열이 필요하기 때문에 에너지 측면에서 열처리 온도를 내려주는 것이 최대의 관심사이다. 촉매를 사용하여 열처리 온도를 강화시키는 방법이 있으나 본 연구에서는 실리콘 가공후 알칼리 처리를 행하여 열처리를 하지 않고도 우수한 발수성을 얻고자 했다.

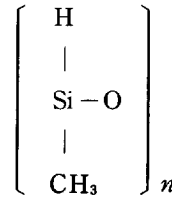
실험결과 얻은 자료는 분산분석을 통해서 유의성을 확인했고 최적조건의 경향은 식을 유도해서 표현했다.

2. 실험

2.1 재 료

면직물: 경사밀도 68/2.54cm, 위사밀도 62/2.54cm, 인장강도 19.2kg (cut strip 법)인 포플린 직물을 정제해서 사용했다.

실리콘 처리액: 국내 L 회사제 MHP를 owf 3%로 아세톤에 희석해서 사용했고 MHP의 분자식은 다음과 같다.



기타시약: 1급시약을 그대로 사용했다.

2.2 실험방법

발수가공: 면직물을 LR = 15 : 1의 MHP액으로 40분간 침지한 후 꺼내서 표준상태에 24시간 건조시킨 다음 알칼리액으로 처리했다.

열처리: 알칼리로 처리한 다음 24시간 표준상태에 방치하여, 다시 100℃, 150℃, 200℃로 오븐 속에서 15분씩 열처리 했다.

발수도 측정: KS K 0590 스프레이법으로 측정했다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 수산화나트륨 농도와 열처리 온도가 발수성에 미치는 영향

3% MHP 용액으로 40분간 침지시킨 면직물을 표준상태(SD라 칭함)에서 24시간 건조한 다음 소정의 수산화나트륨용액 속에서 순간적으로 처리하여 다시 표준상태에서 건조시킨 것과 이 조건에 부가하여 소정의 온도로 열처리시킨 것을 정리하여 표 1의 결과를 얻었다.

Table 1. The effects of caustic soda treatments

curing temp. (°C)	caustic soda conc. (normality)					
	$1 \times 10^{-4} N$	$1 \times 10^{-3} N$	$1 \times 10^{-2} N$	$1 \times 10^{-1} N$	1 N	2 N
SD dry	30	50	80	80	50	50
100	50	50	80	80	70	70
150	70	70	80	80	70	70
200	80	80	90	80	70	70

한편 수산화나트륨으로 처리하기 전의(MHP 처리면직물)발수도는 열처리 하지 않는 것이 50,

100℃로 열처리한 것이 50, 150℃로 처리한 것이 70, 200℃로 처리한 것이 80이었다.

표 1에 있는 데이터를 분산분석하여 표 2의 결과를 얻었다.

Table 2. ANOVA of caustic soda treated data

source of variation	SS	DF	MS	F	Sig. of F
main effects	2816.667	8	352.083	6.007	0.001
Temp.	1145.833	3	381.944	6.517**	0.005
Conc.	1670.833	5	334.167	5.701**	0.004
explained	2816.667	8	352.083	6.007	0.001
residual	879.167	15	58.611		
total	3695.833	23	160.688		

이 ANOVA표에서 볼 수 있는 바와 같이 수산화나트륨 농도와 열처리 온도는 모두 발수도에 유의한 영향을 미치고 있다. 따라서 MHP 처리한 면직물에 수산화나트륨으로 후처리 해주면 발수효과가 상승한다는 것과, 수산화나트륨의 농도와 열처리 온도가 발수도에 영향을 주는 인자임을 확인할 수 있었다.

다음 열처리 온도 사이에 유의한 차이가 있는지 결정하기 위해서 온도그룹별로 최소유의차 (least significant difference : LSD) 검정을 하여 표 3의 결과를 얻었다.

Table 3. LSD test results for temperature effects (5% *t* test)

Mean	Group	G	G	G	G
		r	r	r	r
		P	P	P	P
		1	2	3	4
60.0	Grp 1				
66.7	Grp 2				
73.3	Grp 3				
78.3	Grp 4	*			

이 표 3은 유의수준 5%의 *t*검정 결과를 정리한 것으로 표준상태에서 건조시킨 수산화나트륨 처리 직물과 200°C에서 열처리 해준 것만이 유의한 차가 인정되었다.

표 4는 농도사이에 존재하는 상호 유의차를 조사하기 위해서 위와 같은 LSD 검정을 하여 얻은 결과로서 그룹(1, 4), (1, 3), (2, 4), (2, 3), (5, 3), (6, 3) 사이에 유의차가 있음을 알 수 있었다.

Table 4. LSD test results for caustic soda concentration effects (5% *t* test)

Mean	Group	G	G	G	G	G	G
		r	r	r	r	r	r
		P	P	P	P	P	P
		1	2	5	6	4	3
62.5	Grp 1						
62.5	Grp 2						
65.0	Grp 5						
65.0	Grp 6						
80.0	Grp 4	*	*				
82.5	Grp 3	*	*	*	*		

이상의 결과를 종합해 볼 때 실리콘으로 발수가공해준 직물에 대해서 수산화나트륨으로 처리해 주면 수산화나트륨으로 처리하지 않은 것보다 발수도가 향상되는 것은 물론 수산화나트륨의 농도와 열처리 온도가 발수도에 유의한 효과를 주었다.

수산화나트륨의 농도가 발수도에 큰 영향을 주는 인자임을 표 4에서 알 수 있지만 열처리 온도는 큰 영향을 미치지 못한다고 생각되며,

특히 최적농도라고 믿어지는 0.01N, 0.1N 에서는 열처리하지 않고 표준상태에서 건조해주는 것만으로도 80이상의 발수도를 얻을 수 있기 때문에 수산화나트륨 후처리에 의한 에너지절약 효과가 크다고 판단된다.

수산화나트륨 처리효과가 가장 큰 처리결과를 Cubic spline법에 의해서 식으로 나타내면 0.01N일 때

$$Y = Y_1 + Y_2 + Y_3$$

$$Y_1 = 80.0 + 0.016t \quad (0 \leq t \leq 75)$$

$$Y_2 = 80.0 - 0.032t - 0.001t^2 \quad (0 \leq t \leq 50)$$

$$Y_3 = 80.0 + 0.095t + 0.003t^2 \quad (0 \leq t \leq 50)$$

이 되고 이 식의 형태는 그림 1 과 같다.

0.1N일 때는

$$Y = 80$$

이고 이 식의 형태는 그림 2 와 같다.

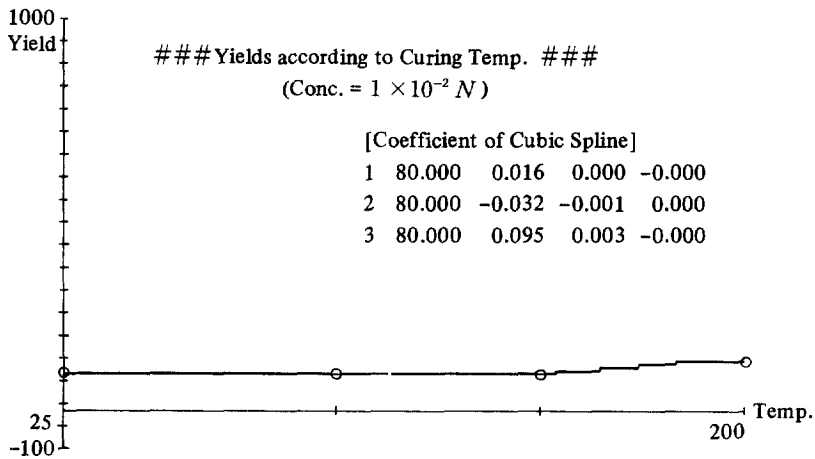


Fig. 1. Cubic spline curve for 0.01N caustic soda solution

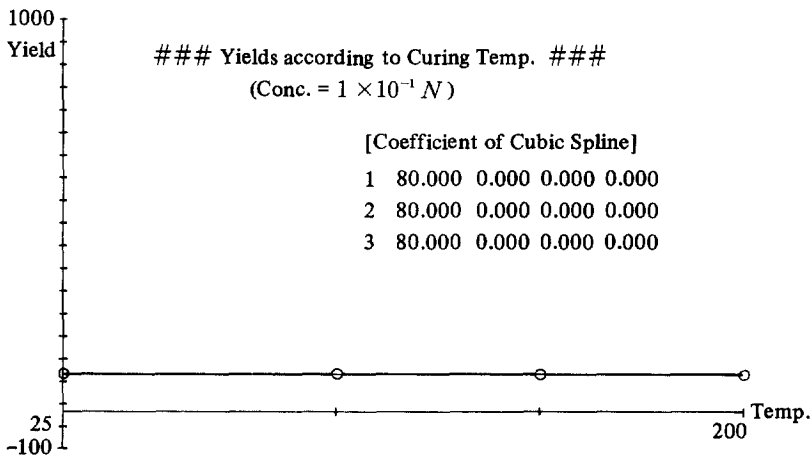


Fig. 2. Cubic spline curve for 0.1N caustic soda solution

3.2 암모니아 농도와 열처리 온도가 발수성에 미치는 영향

3% MHP 용액으로 40분간 침지시킨 면직물을 표준상태에서 24시간 건조한 다음 소정의 암모니아 수용액 속에서 순간적으로 처리하여 다시 표준상태에서 건조시킨 것과 이 조건에 부가하여 소정의 온도로 열처리시킨 것을 정리하여 표 5의 결과를 얻었다.

표 5의 데이터를 분산분석하여 표 6과 같은 결과를 얻었다.

Table 5. The effects of ammonia treatments

curing temp. (°C)	ammonia conc. (%)				
	1	5	10	15	20
SD dry	50	50	50	50	50
100	50	50	50	50	50
150	50-70	50-70	50-70	70	70
200	80	80	80	80	80

Table 6. ANOVA of ammonia treated data

source of variation	SS	DF	MS	F	Sig. of F
main effects	3090.000	7	441.429	58.857	0.000
Temp.	3060.000	3	1020.000	136.000***	0.000
Conc.	30.000	4	7.500	1.000	0.445
explained	3090.000	7	441.429	58.857	0.000
residual	90.000	12	7.500		
total	3180.000	19	167.368		

이 ANOVA 표에서 볼 수 있는 바와 같이 암모니아 농도는 발수도에 영향을 미치지 못하고 있으며 열처리 온도 만이 큰 영향을 주고 있었다. 수산화나트륨 처리에서 언급한 MHP 로만 처리된 데이터와 비교해 보아도 암모니아로 후처리 했을때 발수도는 증가하지 않았다. 다만 암모니아 농도가 15% 이상일 때 150°C 로 열처리 해주므로서 약간의 발수도를 향상시켜 줄 뿐이다. 5% 유의수준으로 LSD 검정한 결과에서도 농도사이에 유의한 차이를 발견할 수 없었다.

열처리 온도사이에 유의한 차이가 있는지 검정하기 위해서 온도그룹별로 최소유의차 검정을 하여 표 7 과 같은 결과를 얻었다. 이 표 7 은 유의수준 5%에서 t 검정한 것으로서 그룹(1, 3), (1, 4), (2, 3), (2, 4), (3, 4) 사이에 유의한 차이가 있음을 알 수 있었다.

Table 7. LSD test results for temperature effects (5% t test)

Mean	Group	G G G G			
		r r r r	P P P P	1 2 3 4	
50.0	Grp 1				
50.0	Grp 2				
64.0	Grp 3	*	*		
80.0	Grp 4	*	*	*	

이상의 암모니아 처리 결과를 종합해 볼 때 MHP 로 발수가공해 준 면직물에 암모니아로 후처리 해주면 열처리 효과만 있을 뿐 수산화나트륨처리에 의해서 얻을 수 있는 발수도 향상효과를 전혀 얻을 수 없었다.

4. 결 론

이상 MHP로 발수처리한 면직물에 대해서 수산화나트륨과 암모니아수로 후처리하고 발수도를 측정하여 얻은 데이터를 분산분석한 결과 다음 결론을 얻었다.

1) 수산화나트륨의 농도와 열처리온도는 모두 발수성에 매우 유의한 영향을 주고 있으며 LSD검정에 의하면 농도사이의 유의차가 온도사이의 유의차보다 크다는 것을 알 수 있었다. 암모니아 처리효과는 전혀 없었다.

2) 최상의 발수효과를 주는 수산화나트륨의 농도는 $0.01N$ 이고 Cubic spline법으로 구한 최적반응식은 다음과 같다.

$$Y = Y_1 + Y_2 + Y_3$$

$$Y_1 = 80.0 + 0.016t \quad (0 \leq t \leq 75)$$

$$Y_2 = 80.0 - 0.032t - 0.001t^2 \quad (0 \leq t \leq 50)$$

$$Y_3 = 80.0 + 0.095t + 0.003t^2 \quad (0 \leq t \leq 50)$$

3) $0.01N$ 수산화나트륨으로 후처리해 주므로 열처리 없이도 발수도 80을 얻을 수 있기 때문에 에너지를 절약하고 가공공정을 단축시킬 수 있다.

参 考 文 献

1. 中尾, 和田(1955), 樹脂加工, 4, 376, 441
2. Fortess, F. (1954), Ind. Eng. Chem., 46, 2325.
3. Glenz, O. (1960), Ibid., 41, 1125.
4. Norton, F.J. (1944), Review, G.E., 47, 6.
5. Watt, J.A.C. (1960), J. Textile Institute, 51, T1.
6. Weltzien, W., Hauschild, G. (1956), Melliand Textilber, 37, 316.