

수용성 아크릴 호제의 합성 및 그 응용에 대한 연구

이 덕 연 · 서 은 현 · 김 중 인* · 김 중 현

연세대학교 화학공학과 고분자소재연구실, *몬산토 고분자연구실
(1996년 2월 29일 접수, 1996년 4월 4일 채택)

Preparation and Application of Water-Based Acrylic Sizing Agent

Doug-Youn Lee, Eun-Hyun Seo, Joong-In Kim*, and Jung-Hyun Kim

Polymer Materials Lab., Dept. of Chem. Eng., Yonsei Univ., Seoul 120-749, Korea

*Monsanto Chemical Co. U. S. A.

(Received February 22, 1996, Accepted April 4, 1996)

요 약 : 본 연구에서는 유화중합을 통해 water jet loom용 경사 호제인 비용제형 수용성 아크릴 호제(GSW-7000)를 합성하였다. 이 호제는 아크릴계 호제의 암모늄염 형태로 제조되어 weaving force에 대한 저항력과 water jet loom 사용에 있어 물에 대한 저항력이 우수하였다. 제조한 GSW-7000은 sizing에 적당한 점도를 가지고 있고, 신도와 접착력, 용해성, 침투성 및 호부착성이 우수하였다. 또한 본 호제로 처리된 호부사는 접착강도가 높아 기존 용제형 아크릴 호제에 비하여 sizing시 호제 소모량을 70~80% 수준으로 저하시켜도 우수한 집속성 및 포함력을 나타내었으며, 호피막이 유연하며 평활성 및 내마모성이 우수하여 호부시 유제 및 대전 방지제를 사용하지 않아도 sizing 및 제직이 가능하였다.

Abstract: Water-based acrylic sizing agent(GSW-7000) was prepared by emulsion copolymerization for sizing polyester yarns. Ammonium salt version of the acrylic sizing agent offered greater abrasion resistance to weaving forces and water resistance for water jet loom. GSW-7000 exhibited proper viscosity for sizing, high penetration ability and excellent adhesion to polyester yarn. It was possible to reduce the size pick-up to 70~80% of ordinary solvent-based sizing agent due to excellent adhesive strength of GSW-7000.

1. 서 론

최근 공해 물질에 대한 방출 규제가 엄격해지고 용매의 가격이 상승함에 따라 새로운 호제 제조 기술에 대한 필요성이 높아졌다. 그러나 현재 호제의 대부분은 유기 용매를 기초로 한 고분자가 주종을 이루고 있으며, 이러한 고분자는 용매 방출에 따른 환경오염을 유발시켜 호제 제조 기술의 전환이 요구되고 있다. 따라서 환경친화적인 물을 기초로 한 고분자에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며 특히 유화중합법은 실용적 방법으로서 많은 연구가 진행되고 있다[1-5]. 이

기술의 목표는 유기 용매의 사용을 줄이거나 없애고 환경에 나쁜 영향을 끼치지 않는 물과 같은 용매로 이를 대체시키는 것으로서, 냄새가 매우 적고 화재 위험을 줄일 수 있기 때문에 널리 응용되고 있다.

섬유 산업에 사용되는 수용성 호제에는 PVA(poly vinyl alcohol), carboxymethyl cellulose, 전분(starch), SMA(styrene-maleic anhydride) 공중합체, 아크릴 공중합체, 비닐아세테이트 공중합체 등이 있다[6-9]. 그러나 PVA는 가호된 섬유로부터 제거 능력이 떨어지고, 폐수 처리가 어려우며, carboxymethyl cellulose는 호제 효율이 낮고, 전분은 생물학

적 산소 요구량(BOD)이 매우 높은 단점이 있다. 또한 SMA 공중합체는 섬유에의 접착성이 떨어져서 섬유를 보호하는 능력이 떨어지고, 비닐아세테이트 공중합체는 가호된 섬유로부터 제거능이 떨어진다[6].

따라서 본 연구에서는 이러한 단점을 극복할 수 있는 수용성 아크릴계 호제의 제조 기술을 개발하고자 한다. 즉, 용해 특성과 필름 성질이 우수하고, 여러 가지 종류의 섬유에 접착성이 좋을 뿐만 아니라 제거능이 우수한 호제를 제조하고, 응용 물성을 향상시키고자 한다. 아크릴계 호제를 제조하기 위해서는 먼저 단량체를 선택해야 하며, 이들 단량체를 원하는 구성 비로 중합하여야 한다. 단량체의 선택은 결과적으로 아크릴계 호제의 필름 형성 특성을 결정하기 때문에 매우 중요하다.

본 연구에서는 아크릴계 호제의 기본 중합 처방 및 조건을 결정하여 weaving force에 대한 저항력과 water jet loom 사용에 있어 물에 대한 저항력이 우수하고, 호부시 포함력이 좋아 저부착으로도 우수한 물성을 가지는 아크릴계 호제를 환경친화성 공정으로 제조하였으며, 종래의 용제형 아크릴계 호제와의 물성(점도, 신도, 강도, 접착력, 점착력 등) 비교를 통해 제조한 수용성 아크릴 호제의 응용 물성을 살펴 보았다.

2. 실험

2.1. 실험 재료

다음의 5가지 종류의 단량체를 사용하여 수용성 아크릴계 호제를 제조하였다. 단량체로는 공업용 methyl methacrylate(MMA), butyl acrylate(BA), ethyl acrylate(EA), acrylic acid(AA) 및 acrylonitrile(AN)를 사용하였다. 유화제로는 음이온성 sulfonate계 계면활성제인 Polystep B-19를 사용하였고, 수용성 개시제로서 sodium persulfate를 사용하였다. 또한 pH 조절을 위해 NH_4OH (28%)를 사용하였다. 정제하지 않은 물에 포함된 용존 산소는 성장하고 있는 라디칼과 반응하여 반응성이 약한 과산화 라디칼을 형성하여 중합 속도를 떨어뜨린다. 따라서 본 실험에서는 Aqua Sense사의 ultra pure water system을 사용하여 이온을 제거한 후 증류시켜 사용하였다. 또한 제조한 수용성 아크릴 호제의 특성 및 응용 물성의 비교를 위해 한국화학(주)으로부터 alcohol계 용액중합으로 제조한 MW-KS 호제를 받아 사용하였다.

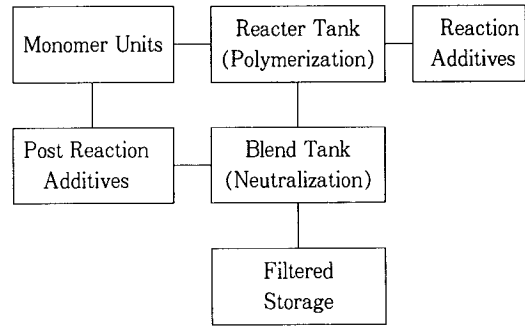


Fig. 1. Manufacturing Process of Water-Based Acrylic Sizing Agent(GSW-7000).

2.2. 유화중합을 통한 아크릴 호제의 합성

온도조절기, 환류용축기, 질소주입관, 교반기가 부착된 1ℓ 반응기에 초순수와 Polystep B-19를 넣고 75℃로 가열하였다. 반응기의 온도가 75℃에 도달하면 단량체 혼합액(MMA, BA, EA, AA, AN)중 일부를 첨가한 후 sodium persulfate를 즉시 첨가하였다. 반응기의 온도가 80℃에 도달하면 단량체 혼합물을 반연속식으로 서서히 첨가하였다. 이때 반응기는 질소 기류하에서 반응 온도를 80℃로 유지하였고, rpm 계 및 회전 속도 조절 장치를 통하여 교반 속도를 45rpm으로 유지시켰다. 단량체의 투입이 모두 진행된 다음 반응기의 온도를 90℃까지 올려 약 30분 정도 반응시켰다. 반응이 종결되면 상온으로 내각시키고 100mesh 망으로 여과하였다. 수용성 아크릴 호제의 중합단계를 포함하는 기본적인 제조 단계를 Fig. 1에 나타내었다.

또한 slashing 효율을 향상시키기 위해서 후기 반응 첨가제를 첨가할 수 있는데, 첨가제에는 wettability를 향상시키기 위한 계면활성제, 교반시 생성되는 거품을 제어하기 위한 소포제, 정전기 제어하기 위한 대전방지제와 같은 것들이 있다.

2.3. 입자 크기 측정

중합된 라텍스의 입자 크기 및 분포는 particle size analyzer(Zeta Plus : BIC)를 이용하여 측정하였다. 시료를 DDI Water로 1천배로 희석시킨 후 cell에 넣어 light scattering 방법에 의해 측정하였다. 또한 Hitachi사의 transmission electron microscopy (TEM)을 사용하여 라텍스 입자의 크기를 측정하였다.

2.4. 아크릴 호제의 점도 측정

중합한 락텍스의 온도별 농도별 점도를 측정하였고, 20℃에서 원액점도를 측정하였다. 시료를 6~14% 농도로 제조한 후 30, 40, 50℃의 온도에서 Brook-field 점도계를 이용하여 측정하였다. 또한 용제형 아크릴계 호제(MW-KS)의 농도별 점도를 측정하였다.

2.5. 호제 필름 신도, 강도 측정

적당량의 시료를 비이커에 취하여 암모니아수로 점도가 10,000~20,000cps로 증점후 1일 방치하고 기포를 제거하였다. 상기 시료를 가지고 피막을 작성한 후 완전 건조하여 가로 5mm 세로 70mm 두께 0.1mm 두께 시편을 작성하였다. 일반호제의 경우는 dry 상태에서 Instron으로 10회 측정하여 신도, 강도 평균치를 구하였고, wet 상태에서 20℃ 되는 물에 호제필름 시편을 30분 침적후 Instron으로 10회 측정하여 신도와 강도의 평균치를 구하였다.

2.6. 접착력 측정

시료(10% 용액) 1g을 폴리에스터 필름에 3부분으로 나누어 떨어뜨린 후 폴리에스터 천을 덮고 동일한 방법으로 0.5g씩 떨어뜨린 다음 그 위에 다시 천을 살짝 엮갈려 덮은 후 완전히 건조하였다. Instron으로 폴리에스터 천과 천이 떨어지는 강도와 폴리에스터 천과 필름이 떨어지는 강도를 5회씩 측정하여 접착력의 평균치를 구하였다.

2.7. 점착력 측정

증점하여 기포를 제거한 시료를 가지고 유리판에 붙인 이형지 위에 균일하게 호제피막을 작성한 후 바로 폴리에스터 천(30cm×30cm)을 덮어 건조한 다음 가로 15cm 세로 5cm가 되게 시편을 작성하였다.

i) HOT 점착 측정 : 150℃에서 1분간 시료를 묻힌 폴리에스터 천을 철판에 맞붙인 후 철판과 천이 떨어지는 강도와 철판에 묻은 시료의 양을 측정하여 평균치를 구하였다.

ii) 압착점착 측정 : 잘라 놓은 천을 시료가 묻은 쪽끼리 맞붙여 놓고 압착기로 250~300kg/cm²으로 5분 동안 눌러준 후 Instron으로 측정하여 평균치를 구하였다.

2.8. Sizing 및 Desizing 조건

폴리에스터 필라멘트 및 폴리에스터 가공사에 대한

수용성 아크릴 호제의 sizing 조건 및 desizing 조건은 다음과 같다.

i) Sizing 조건

Sizing box 온도 : 30~40℃

Squeezing roller 압력 : 1~3kg/cm²

Chamber 온도 : 100~130℃

Cylinder 온도 : 90~130℃

ii) Desizing 조건

가성소다 또는 소다회 : 2~3g/l (80~95℃)

정련제 : 2~3g/l (80~95℃)

사용 정련제는 cloud point가 높은 비이온제를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

폴리에스터 필라멘트 및 폴리에스터 가공사에 대한 water jet loom용 경사 호제인 비용제형 수용성 아크릴 호제(GSW-7000)를 합성하였다. 용제 중합으로 제조한 기존 아크릴 호제와 달리 유화중합 방법으로 제조하였으므로, 호부시 호부용 조제 사용이 필요하지 않아 cooking 작업이 간편하며 sizing시 냄새가 없어 작업 환경을 쾌적하게 해주는 환경친화성 호제이다. 본 연구에서는 수용성 아크릴계 호제의 기본 중합 처방 및 조건을 결정하여 호제를 제조한 후, 기존의 용제형 아크릴 호제와의 물성 비교를 통해 제조한 호제의 응용 물성을 살펴 보았다.

3.1. 수용성 아크릴 호제의 조성 및 입자크기

수용성 아크릴 호제는 아크릴산 에스테르계 공중합체로 외관은 미황색 반투명 액상상태이며, 고형분 함량은 22.0±0.5%, pH는 7.5~8.5의 범위를 가졌다. 이 호제는 아크릴계 호제의 암모늄염 형태로 제조되어 weaving force에 대한 저항력과 water jet loom 사용에 있어 물에 대한 저항력이 우수하였다. 또한 원액 점도는 약 30cps이며, 음이온성으로 상온에서 용이하게 물에 용해되었다.

호제의 최종적인 필름 특성은 직조시의 구부림과 마모력에 견디기 위해서, 또 직조실의 습기에도 non-tacky 상태를 유지하기 위해서 중간 정도의 필름 특성을 보여야 한다. 따라서 중합체의 대표적인 조성은 끈끈함이 없고 단단한 그리고 강한 고분자를 만들기 위해 methyl methacrylate를 사용하였고, 반대로 끈적거리고 유연한 물성을 나타내기 위하여 butyl

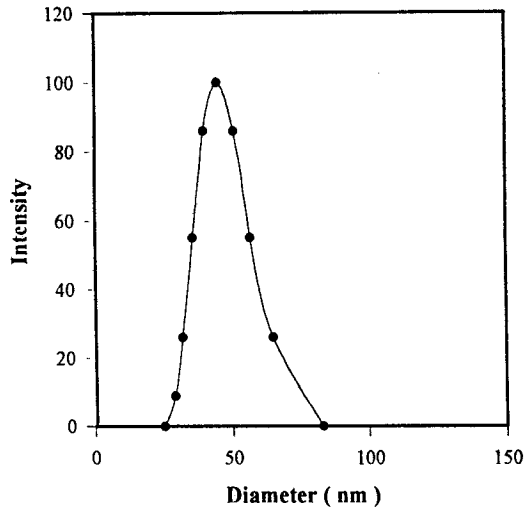


Fig. 2. Particle Size Distribution of Water-Based Acrylic Sizing Agent(GSW-7000).

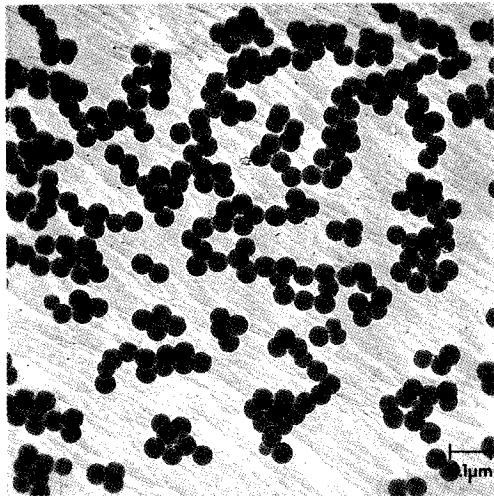


Fig. 3. TEM Micrograph of Water-Based Acrylic Sizing Agent(GSW-7000).

acrylate를 사용하였다.

입도 분석기(Zeta Plus : BIC)를 이용하여 측정된 호제의 평균 입자 크기 분포 측정 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 평균 입자 크기는 약 45nm이었으며, 비교적 균일한 입도분포를 나타내었다. 또한 TEM으로 측정된 입자를 Fig. 3에 나타내었다.

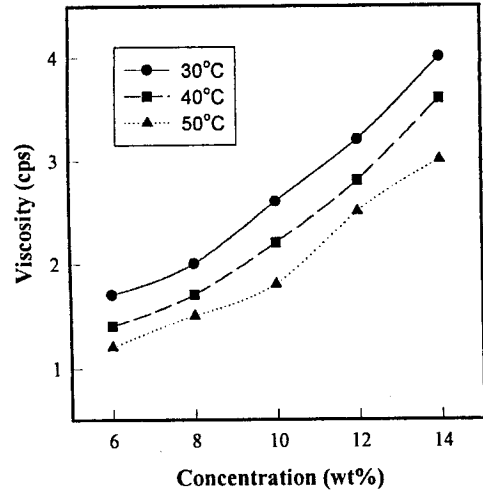


Fig. 4. Viscosity of Water-Based Acrylic Sizing Agent(GSW-7000) at Different Temperatures.

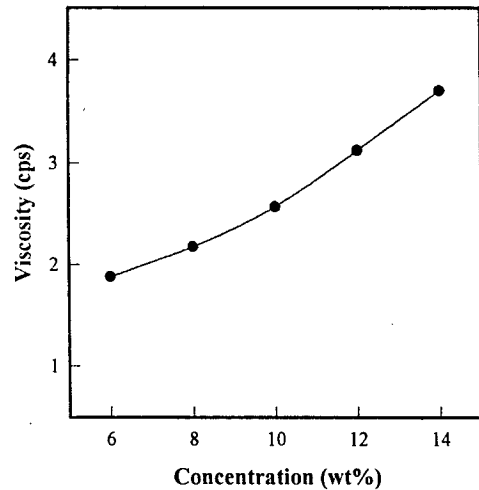


Fig. 5. Viscosity of Solvent-Based Acrylic Sizing Agent(MW-KS) at 30°C.

3. 2. 아크릴 호제의 점도

Spun yarn의 호제는 yarn의 주위를 둘러 싸고, yarn의 hairiness를 줄이기 위해서 적당한 점도를 가지고 있어야 한다. 또한 filament yarn의 호제는 filament 안으로 침투해서 개개의 filament를 결합시킬 수 있어야 한다. 이 결합 효과는 filament 다발에 강직성을 주고 하나의 filament인 것과 같은 구조를 만들어 준다.

Table 1. Properties of Water-Based Acrylic Sizing Agent(GSW-7000) and Solvent-Based Acrylic Sizing Agent(MW-KS)

항목		시료명	MW-KS(기존 용제형 호제)	GSW-7000(수용성 호제)
고형분(%)			24	22
pH			8.3	8.2
원액점도			30	30
신도(%)	DRY		50	260
	WET		100	330
강도(g/0.1mm ²)	DRY		1200	700
	WET		600	250
접착력	T/T		1200	2000
	T/F		100	1500
HOT 접착	박리력(g/5cm)		1300	1200
	부착율(%)		0	100
압착점착(g/cm)			-	150

Table 2. Application Properties of Water-Based Acrylic Sizing Agent(GSW-7000) and Solvent-Based Acrylic Sizing Agent(MW-KS)

	1	2	3	4	5	6
원 사	POLYESTER DTY 75/36	POLYESTER DTY 75/36	POLYESTER TTD 100/72	POLYESTER TTD 100/72	POLYESTER FILAMENT 75/36	POLYESTER FILAMENT 75/36
호 처 방	GSW-7000 8.5%	MW-KS 11%	GSW-7000 12%	MW-KS 17%	GSW-7000 10%	MW-KS 13%
호부온도	45℃	45℃	30℃	30℃	30℃	30℃
수분율(%)	0.4	0.4	0.3	0.3	0.4	0.4
S. P. U.(%)	8.5~9.0	10.5~13.5	5.0~5.5	6.5~8.5	5.0~5.5	6.0~6.5
강 도(g)	345	340	220	210	270	260
내마모성(회)	450	420	320	300	450	400

제조한 수용성 아크릴 호제의 농도별 온도별 점도의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 6%에서 12%로 농도를 변화시키며 수용액의 점도를 측정된 결과, 농도가 증가할수록 점도가 증가하였고 온도가 증가함에 따라 점도가 감소하였다. 이 호제의 점도변화는 약 1cps에서 4cps 범위로서, sizing에 적당한 점도를 가지고 있는 용제형 아크릴 호제 MW-KS와 비슷한 점도 변화를 나타내었다. Fig. 5에 30℃에서 측정된 용제형 아크릴 호제인 MW-KS의 농도별 점도 변화를 나타내었다. 이런 결과들로 환경 친화성 공법으로 제조된 GSW-7000은 용제형 아크릴 호제와 마찬가지로 sizing에 적당한 점도를 가지고 있으며, 용해성, 침투성이 뛰어나 개개의 filament를 결합시키는 능력이 뛰어날 것으로 생각된다.

3. 3. 기존 용제형 아크릴 호제와의 물성 비교

Water jet loom용 수용성 아크릴 호제(GSW-7000)와 용제형 아크릴 호제(MW-KS)의 비교 물성을 Table 1에 나타내었다. MW-KS는 alcohol계 용액중합으로 제조한 polyester filament 및 가공사용 water jet loom용 경사호제이다.

Table 1에서 물성을 비교해 보면 두 호제의 고형분(%), pH 및 원액점도는 모두 비슷하나, GSW-7000 호제가 기존 용제형 아크릴 호제보다 신도와 접착력이 월등히 우수한 것을 알 수 있었다. 따라서 제조한 수용성 아크릴 호제로 처리된 호부사는 접착력 및 포합력이 우수하여 기존 호제에 비하여 저부착으로도 우수한 물성을 나타내며, 뛰어난 신도 및 유연성을 가지고 있어 고속 제직시에도 제직효율이 우수할 것으로 기대된다.

Table 3. Characteristics of Acrylic Sizing Agents

	장 점	단 점
GSW-7000 (Acry계 수용성)	① 친환경적이고 비용제형으로 냄새가 거의 없다. ② S.P.U.가 적어경제적이다. (종래호제보다 1/2~2/3 수준) ③ 호부시 첨가제 사용이 필요 없어 간편하다. ④ Sizing 및 제직성이 우수하다. ⑤ Desizing성이 우수하다.	① 제조방법이 어렵다. ② 건조시간이 길다.
MW-KS (Acry계 용제형)	① 제조방법이 쉽다. ② 건조시간이 짧다.	① 용제형으로 냄새가 있다. ② S.P.U.가 높아 비경제적이다.

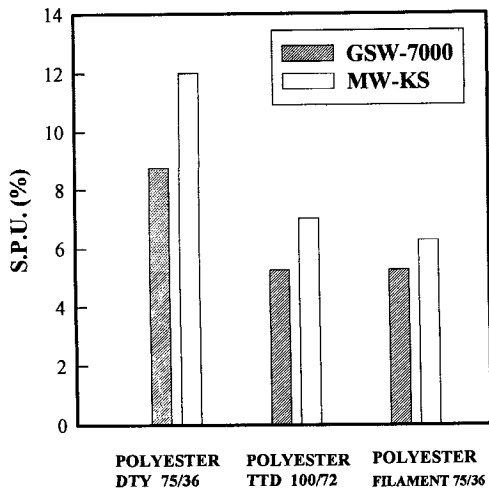


Fig. 6. Size Pick Up[S.P.U.(%)] of Water-Based Acrylic Sizing Agent(GSW-7000) and Solvent-Based Acrylic Sizing Agent(MW-KS).

3.4. 호부사 물성

같은 조건에서 GSW-7000과 MW-KS로 각각 처리한 호부사의 비교 물성을 Table 2에 나타내었다. GSW-7000 호제로 처리된 호부사는 용제형 아크릴 호제 MW-KS로 처리한 호부사에 비해 강도와 내마모성은 비슷하나 접착강도가 높고 집속성 및 포합력이 우수하여 MW-KS에 비하여 sizing시 호제 소모량(S.P.U.[size pick up])이 70~80% 수준으로 감소되는 것을 알 수 있었다. Fig. 6에 각종 polyester에 대한 GSW-7000과 MW-KS의 sizing시 호제 소모량을 나타내었다.

이와 같이 GSW-7000으로 처리된 호부사는 포합력이 우수하여 기존 호제에 비하여 저부착으로도 우

수한 물성을 가지며 뛰어난 신도 및 유연성을 가지고 있다. 이러한 성질은 고속 제직시에도 제직효율을 높여 고부가가치의 직물을 얻을 수 있다. 아울러 합성한 수용성 호제는 기존 용제형 아크릴 호제에 비하여 sizing시 호제 소모량이 저하되므로 경제적이고, 호피막이 유연하며 평활성 및 내마모성이 우수하여 호부시 유제 및 대전 방지제를 사용하지 않아도 sizing 및 제직이 가능하였다.

Table 3에 water jet loom용 polyester 호제별 장단점을 종합적으로 비교하였다. 용제형 아크릴 호제(MW-KS)는 제조방법이 비교적 간편하지만 냄새가 나고, S.P.U.가 높아 비경제적이라는 단점을 가지고 있다. 반면, 제조한 친환경적인 GSW-7000 호제는 비용제형으로 냄새가 거의 없고, S.P.U.가 적어 경제적이고, 호부시 첨가제 사용이 필요없어 간편하며, sizing 및 desizing이 우수하다는 장점을 가지고 있다. 하지만 제조방법이 기존 용제형 호제에 비하여 어렵고 건조시간이 길다는 단점을 가지고 있다.

또한 아크릴계 호제의 암모늄염 형태로 제조하였으므로 weaving force에 대한 저항력과 water jet loom 사용에 있어 물에 대한 저항력이 우수하였다. GSW-7000 호제로 처리된 호부사는 제직시 집속불량 또는 재점착이 없었으며, 제직시에는 일반적으로 점착성이 낮고 개구성이 좋아 제직성이 우수하였다. 특히 기존 용제형 아크릴 호제에 비하여 desizing성이 우수하여 가공상 문제점은 발생하지 않았다.

이와 같은 특성으로 인해 환경친화성 공법으로 제조된 GSW-7000 호제는 접착력 및 포합력이 우수하고 침투 효과가 뛰어나 일반 폴리에스터 필라멘트뿐만 아니라 폴리에스터 DTY사, 고급 직물(세 denier 직물) 및 신태섬사를 사용한 특수 직물의 sizing에 우수한 성능을 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서는 폴리에스터 필라멘트 및 폴리에스터 가공사에 대한 water jet loom용 경사 호제인 수용성 아크릴 호제(GSW-7000)를 합성하였다. 이것은 용제 중합으로 제조한 기존 아크릴 호제와 달리 유화중합 방법으로 제조되므로, 호부시 호부용 조제 사용이 필요하지 않아 cooking 작업이 간편하며 sizing시 냄새가 없어 작업 환경을 쾌적하게 해주는 호제이다. 이 호제는 아크릴계 호제의 암모늄염 형태로 제조되어 weaving force에 대한 저항력과 water jet loom 사용에 있어 물에 대한 저항력이 우수하였다.

기존 용제형 아크릴 호제와 물성을 비교한 결과, GSW-7000 호제는 sizing에 적당한 점도를 가지고 있어 용해성 및 침투성이 우수하였고, 기존 용제형 아크릴 호제보다 신도와 접착력이 뛰어나 호부착성이 우수하였다. 또한 호부사 물성을 비교한 결과, 접착 강도가 높아 기존 용제형 아크릴 호제에 비하여 sizing시 호제 소모량을 70~80% 수준으로 저하시켜도 우수한 집속성 및 포함력을 나타내었으며, 평활성 및 내마모성이 우수하여 호부시 유제 및 대전 방지제를 사용하지 않아도 sizing 및 제직이 가능하였다. 이와 같은 특성으로 인해 환경친화성 공법으로 제조된 GSW-7000 호제는 접착력 및 포함력이 우수하고 침투 효과가 뛰어나 일반 폴리에스터 필라멘트 뿐만 아니라 폴리에스터 DTY사, 고급 직물(세 denier 직물) 및 신탄섬사를 사용한 특수 직물의 sizing에 우수한 성능을 나타내었다.

감 사

본 연구는 1995년도 산학협동재단의 지원 및 연세대학교 학술연구비에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. F. W. Billmeyer, "Textbook of Polymer Science", 3rd Ed., John Wiley & Sons, Inc. N. Y. (1984).
2. F. Candau and R. H. Ottewill, "An Introduction to Polymer Colloids", Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands(1990).
3. R. A. Williams, "Colloid and Surface Engineering: Applications in the Process Industries", Butterworth-Heinemann Ltd, Oxford(1992).
4. M. P. Merkel, "Morphology of core/shell latexes and thier mechanical properties", Ph. D. Thesis, Lehigh Univ.(1986).
5. J. W. Vanderhoff, *J. of Polymer Science*, **72**, 161 (1985).
6. R. H. Peters, "Textile Chemistry", Volume II, Elsevier, N. Y.(1967).
7. Jerzy Wypych, "Polymer Modified Textile Materials", John Wiley & Sons Inc. N. Y.(1988).
8. Jarmila Svedova, "Industrial Textiles", Elsevier, N. Y.(1990).
9. Swaraj Paul, "Surface Coatings Science and Technology", John Wiley & Sons, Inc. N. Y. (1985).