



# 비닐 단량체의 그라프트 공중합에 의한 면직물의 가교효과

## Cross-Linking of Cotton by Graft Copolymerization with Vinyl Monomers

비포르말린계인 silane coupling agent를 가교제로 사용하고 그 비닐기에 반응이 가능한 비닐 단량체를 그라프트 공중합하여 가교에 의한 방추성의 향상과 함께 기계적인 강도저하의 완화 효과와 발수성을 검토하였다. 가공한 시료는 silane coupling agent의 사용 농도 증가에 따라 원시료 보다 방추성, DP등급 등이 향상되었으며 비닐 단량체의 그라프트 공중합시에 기계적 강도의 저하가 완화되는 경향을 보였으며 silane coupling agent의 사용 농도 증가에 따라 직물의 발수성이 향상되었다.



盧 泳 錫\*  
Roh, Young Seok



金 鎭 佑\*\*  
Kim, Jin-woo

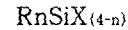
### 1.서론

면은 위생적이고 뛰어난 착용감, 세탁성 등의 특성을 지닌 가장 오래되고 중요한 섬유이나 세탁시 또는 착용중에 가해지는 외부 압력에도 섬유의 라멜라층이 쉽게 미끄러져 다른 섬유들에 비해 구김이 더 잘 생기므로 면섬유 제품의 상품 가치 및 실용적 측면에서 볼 때 주름방지 가공이 요구된다. 이러한 측면에서 면섬유의 방추성 및 형태안정성의 향상에 목적을 둔 가공이 듀어러블 프레스(DP) 가공이다.

Silane 단량체는 일반적으로 섬유산업에서 발수가공, 유연가공 등에 polysiloxane의 형태로 광범위하게 사용되고 있다. Silane coupling agent는 실리콘 고분자간 뿐만 아니라 셀룰로오스와도 가교를 형성하며 축합 공정에 따른 가수분해에 의해 단량체로부터 polysiloxane이 얻어지는데 이러한 silane coupling agent를 방추가공에 이

용함으로써 실리콘의 발수성, 유연성 등의 특성을 함께 얻을 수 있다는 이점을 가지고 있다.

Organosilane은 일반적으로 2개의 작용기를 가지고 있으며 다음의 구조를 가진다.



R : organofunctional group  
(halogen, alkoxy, amine etc.)

X : hydrolyzable group  
(vinyl, alkyl, epoxy etc.)

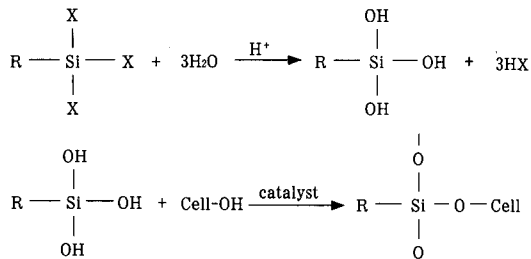
R기는 가수분해에 안정한 구조를 가지며 X기는 가수분해에 의해 silanol로 전환되는 기이다. 유기 작용성 silane 단량체는 2종류의 작용기와 특이한 화학적 구조 때문에 면섬유의 가교에 있어서 유용한 화합물이다.

Silane coupling agent는 다음과 같은 반응 매커니즘에 의해 셀룰로오스와 축합반응을 한다.

수지를 이용한 방추가공은 마찰강도, 인장강도, 인열강도 등의 기계적인 강도의 저하를 유발한다. 이러한 강도의 감소는 산축매에 의한 섬유의

\* 제일모직 주식회사, 화섬경영관리팀 대리.

\*\* 염색가공기술사, 한양대학교 공과대학 교수.

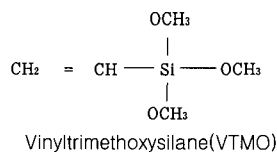


degradation과 수지에 의한 견고한 가교에 의해 섬유내 응력분산이 제약되기 때문이다.

본 연구에서는 silane coupling agent와 함께 비닐 단량체를 사용하여 그래프트 공중합에 의해 길고 유연한 가교와 망상구조의 고분자를 형성시켜 형태안정성의 증진과 기계적인 물성의 변화와 수분을 등을 고찰하였다. 또한 IR분석을 통하여 siloxane bond의 섬유내 침투를 확인하였으며 열분석을 통하여 가교에 의한 열안정성을 고찰하였다.

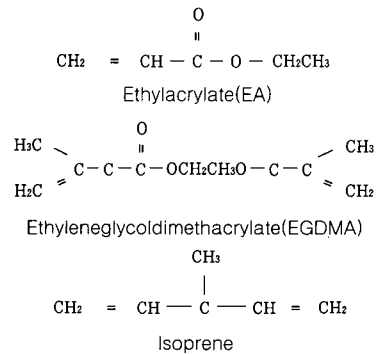
## 2 실험

면섬유는 정련, 표백된 경, 위사 모두 Ne 40인 100% 면직물을 사용하였으며 사용한 silane coupling agent의 구조는 다음과 같다.



VTMO는 그래프트 공중합의 좌석으로서 비닐기를 유기작용기로 가지고 있으며, -OH기로 가수분해되어 셀룰로오스와 축합반응을 할 수 있는 좌석으로 메톡실기를 가지고 있다. 그래프트 공중합에 사용한 비닐 단량체는 다음과 같으며 그래프트 공중합은 methanol 용액상에서 benzoicperoxide를 개시제로 사용하였다.

Silane coupling agent 처리는 pH 4 완충 용액에 silane coupling agent와 습윤제를 용해시



키고, 시료를 5분간 침지한 후 패딩하고, 다시 organotin catalyst를 용해시킨 용액에 침지하였다가 패딩하고 100°C에서 5분간 건조하였다. 그래프트 공중합은 메탄올용액에 비닐 단량체, benzoicperoxide, 습윤제를 용해시키고 silane coupling agent를 처리한 시료를 5분간 침지하여 패딩하고 100°C에서 5분간 건조 후 150°C에서 3분간 열처리 하였다. 처리된 직물의 방추도와, 5회, 10회, 15회, 20회 세탁 후에 DP 등급을 측정하였다. 그 외에 처리된 직물을 인장강도, 인열강도, 수분을 및 FT-IR 분석을 하였으며, TGA를 사용하여 처리된 직물의 열안정성을 관찰하였다.

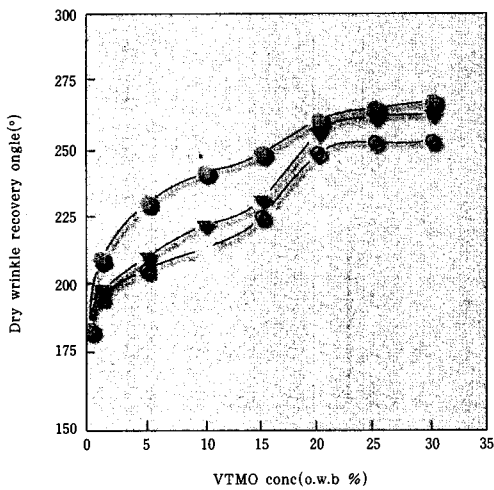
## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 방추각

〈그림 1〉은 silane coupling agent 및 비닐 단량체의 농도에 따른 방추각의 변화를 나타낸 것이다. Silane coupling agent의 농도가 증가함에 따라 EA, EGDMA, isoprene의 방추각이 유사한 경향으로 증가하였다. 또, silane coupling agent의 농도가 20% o.w.b.(on the weight of bath)까지는 급격히 증가하다가 더 농도가 높아지면 방추각의 증가가 완화되는 경향을 보이는데 이는 silane coupling agent의 농도가 일정량이



상이 되면 섬유 속에서 복잡한 망상구조를 형성함으로 섬유 내에 더 이상 침투하지 못하는 것으로 생각된다. 비닐 단량체 중에서는 EGDMA가 가장 우수한 방추도를 보였으며 이는 isoprene과 EA가 유연한 가교를 형성시키는데 반해 EGDMA는 rigid한 가교를 형성하기 때문인 것으로 생각된다.



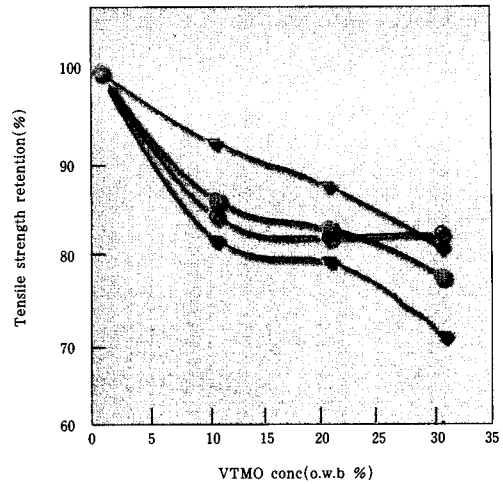
〈그림 1〉 다양한 농도의 VTMO로 처리된 면직물의 방추각 (2% 비닐 단량체)

○ : EA ● : EGDMA ▽ : isoprene

### 3.2 인장강도 및 인열강도

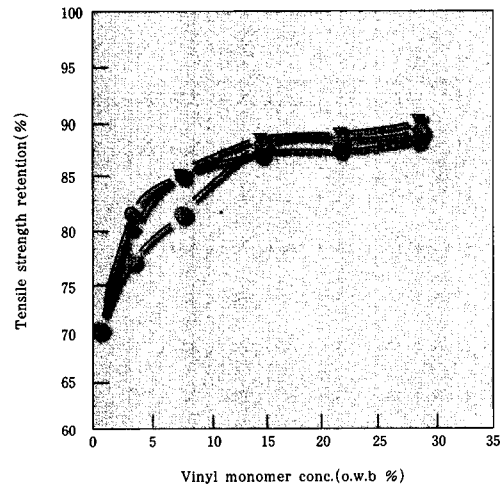
〈그림 2〉는 일정 비닐 단량체 농도에서 VTMO의 농도를 증가시켰을 때 인장강도의 변화를 나타낸 것으로 비닐 단량체를 사용하지 않은 경우보다 10% 정도 높은 강도값을 나타내었다. 〈그림 3〉은 VTMO의 농도가 30%일 때 비닐 단량체의 농도의 증가에 따른 인장강도의 변화를 나타낸 것으로 비닐 단량체의 농도가 높은 경우의 강도가 비닐 단량체를 사용하지 않은 경우보다 20% 이상 좋은 결과를 볼 수 있었다.

〈그림 4〉는 일정 비닐 단량체 농도에서 VTMO의 농도를 증가시켰을 때 인열강도의 변화를 나타낸 것으로 인장강도의 경우와 마찬가지로 강도가 감소하는 경향을 보였으나 비닐 단량체의 농도가 2% 임에도 비닐 단량체를 사용하지 않은 경우보다 10% 정도 높은 강도값을 나타내었다.



〈그림 2〉 다양한 농도의 VTMO로 처리된 면직물의 인장강도 유지율 (2% 비닐 단량체)

○ : EA ● : EGDMA  
▽ : isoprene ▼ : 비닐 단량체가 없을 경우

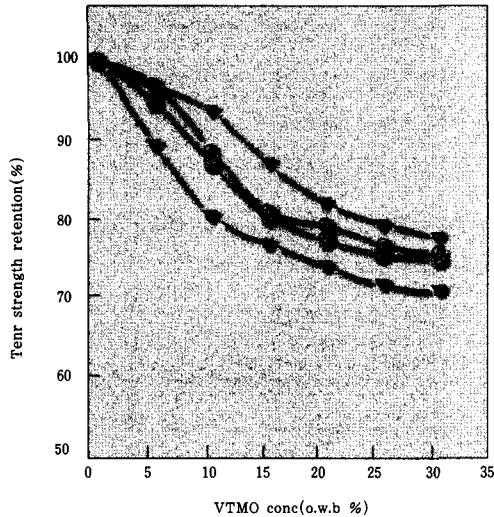


〈그림 3〉 다양한 농도의 비닐 단량체로 처리된 면직물의 인장강도 유지율 (30% VTMO)

○ : EA ● : EGDMA ▽ : isoprene

가져오 강도가 감소하는 경향을 보였으나 비닐 단량체의 농도가 2% 임에도 비닐 단량체를 사용하지 않은 경우보다 10% 정도 높은 강도값을 나타내었다.

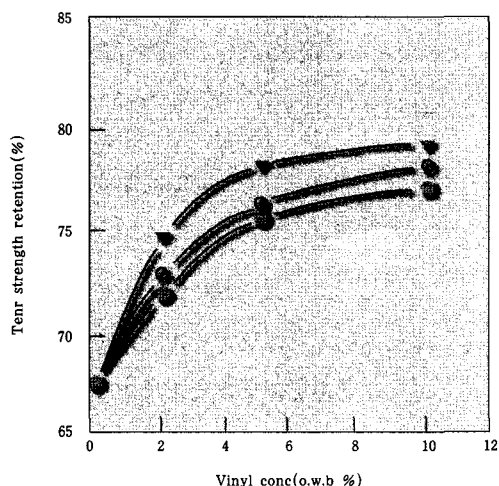
〈그림 5〉는 VTMO의 농도가 30%일 때 비닐



〈그림 4〉 다양한 농도의 VTMO로 처리된 면직물의 인장강도 유지율 (2% 비닐 단량체)

○ : EA ● : EGDMA ▽ : isoprene  
 ▼ : 비닐 단량체가 없을 경우

단량체의 농도의 증가에 따른 인장강도의 변화를 나타낸 것으로 인장강도의 경우와 마찬가지로 비닐 단량체의 농도가 높을 경우의 강도가 비닐 단량체를 사용하지 않은 경우보다 10% 이상 좋은 결과를 볼 수 있었다. 모든 경우에서 비닐 단량



〈그림 5〉 다양한 농도의 비닐 단량체로 처리된 면직물의 인장강도 유지율 (30% VTMO)

○ : EA ● : EGDMA ▽ : isoprene

체를 사용한 경우가 사용하지 않은 경우보다 유지율이 감소하지 않는 것은 길고 유연한 가교의 도입 때문으로 생각되며 비닐 단량체별로 보면 isoprene을 사용한 경우가 인장강도와 인열강도 모두에서 가장 좋은 강도값을 나타내었는데 이는 isoprene이 고무 같은 가교를 형성하여 다른 비닐 단량체를 사용할 경우보다 유연성을 가지기 때문인 것으로 생각된다.

### 3.3. Durable press(DP) 등급

〈표 1〉은 silane coupling agent와 비닐 단량체로 처리한 면직물의 DP등급을 나타낸 것으로, 특히 EGDMA와 isoprene을 비닐 단량체로 사용하였을 경우에 4급의 우수한 결과를 보였다.

〈표 1〉 다양한 농도의 VTMO와 비닐 단량체로 처리된 면직물의 DP등급

sample	DP등급과 세탁 회수				
	5	10	15	20	
미처리 면직물	2	2	1	1	
VTMO (10%)	EA (2%)	3	3	3	2
	EGDMA (2%)	3.5	3.5	3	3
	isoprene (2%)	3.5	3.5	3	3
VTMO (20%)	EA (2%)	3.5	3.5	3	3
	EGDMA (2%)	4	4	4	4
	isoprene (2%)	4	4	4	3.5
VTMO (30%)	EA (2%)	3.5	3.5	3	3
	EA (5%)	3.5	3.5	3	3
	EA (10%)	3.5	3.5	3.5	3.5
	EGDMA (2%)	4	4	4	4
	EGDMA (5%)	4	4	4	4
	EGDMA (10%)	4	4	4	4
	isoprene (2%)	4	4	4	3.5
	isoprene (5%)	4	4	4	4
	isoprene (10%)	4	4	4	4

### 3.4. 수분률

〈표 2〉는 silane coupling agent와 비닐 단량체의 농도 증가에 따른 수분률의 경향을 나타낸 것으로 silane coupling agent의 농도가 증가함에 따라 수분률이 급격하게 감소하는 경향을 보였으며 이는 발수성을 지닌 silane coupling agent의 도입과 소수성 중합물의 도입으로 면직물의 친수성이 감소하였기 때문인

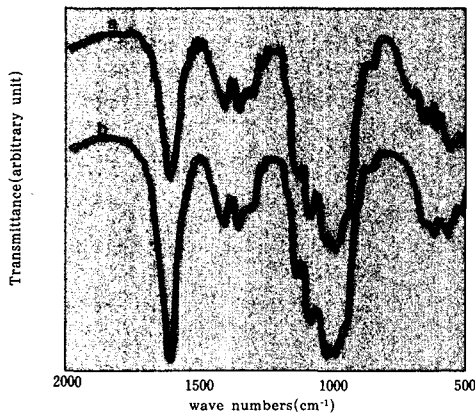
것으로 생각된다.

〈표 2〉 VTMO와 isoprene으로 처리된 면직물의 수분율

isoprene 농도 (o.w.b.)	VTMO 농도 (o.w.b.)	수분율 (%)	VTMO 농도 (o.w.b.)	isoprene 농도 (o.w.b.)	수분율 (%)
0	0	8.1	0	0	8.1
2	5	6.8	30	2	6.1
	10	6.7		5	5.9
	15	6.6		10	5.6
	20	6.3			
	25	6.2			
30	6.1				

### 3.5. FT-IR 분석 결과

〈그림 6〉은 원시료와 가공직물의 FT-IR의 분석결과를 비교한 것이다. 가공한 직물의 경우 1006cm<sup>-1</sup> 부근에서 siloxane 고분자의 망상구조에 의한 특성 피크가 나타나는 것으로 보아 silane coupling agent가 셀룰로오스 속에서 망상구조로 도입되었음을 확인할 수 있었다.

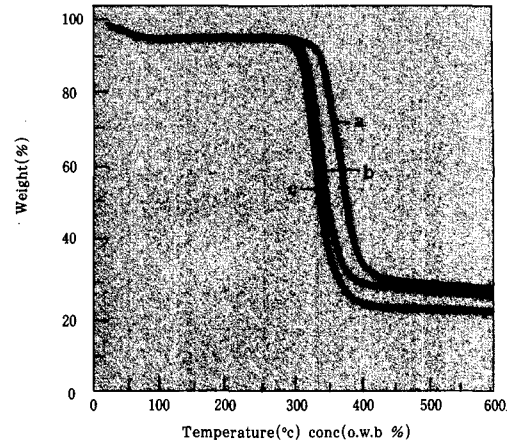


〈그림 6〉 20%의 VTMO와 2%의 EA로 처리된 면직물의 FT-IR 스펙트럼

a: treated cotton      b: untreated cotton

### 3.6. 열분해 거동

〈그림 7〉은 각각 VTMO의 농도와 비닐 단량체 농도에 따른 가공직물의 열분해 거동을 나타낸 것으로, 가공한 직물의 열안정성이 향상되고 열분해 후의 잔류량도 많아진 결과로부터 셀룰로오스가 가교 되었음을 확인할 수 있었다.



〈그림 7〉 다양한 농도의 VTMO로 처리된 면직물과 미처리 면직물의 TGA 분석

a: 30% VTMO      b: 20% VTMO  
c: untreated

## 4. 결론

Silane coupling agent를 사용함으로써 formaldehyde의 유출 없이 방추성의 향상효과를 얻을 수 있었으며 silane coupling agent의 농도를 증가시킴에 따라 방추각, DP 등급 등이 향상되었다. EGDMA를 사용한 경우가 다른 비닐 단량체를 사용한 경우보다 조금 더 나은 방추각과 DP 등급 결과를 보였다. 그래프트 공중합시키는 비닐 단량체의 농도를 증가시킴에 따라 가공직물의 강도저하가 완화되었으며 비닐 단량체 중에서 isoprene이 강도유지에 가장 큰 효과를 보였다. Silane coupling agent의 사용농도를 증가시킴에 따라 직물의 수분율이 저하되는 현상을 보였다. FT-IR 분석을 통해 망상구조의 polysiloxane의 존재를 확인할 수 있었고 열분석을 통하여 silane coupling agent와 비닐 단량체의 그래프트 공중합에 의해 가교가 형성되었음을 확인하였다.

(원고 접수일 1998. 9. 9)