

환경친화형 수분산성 불소 아크릴레이트 공중합체에 의한 섬유 표면개질

유수용·김정두·문명준·서차수·주창식·이민규

부경대학교 응용화학공학부

(2004년 7월 5일 접수; 2004년 10월 5일 채택)

Textile Surface Modification by Environmentally Friendly Waterborne Fluorinated Acrylate Copolymer

Su-Yong Yoo, Jung-Du Kim, Myung-Jun Moon,

Cha-Su Suh, Chang-Sik Ju and Min-Gyu Lee

Division of Applied Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

(Manuscript received 5 July, 2004; accepted 5 October, 2004)

Waterborne fluorinated acrylate copolymer (WFAC) for surface modification of textile was synthesized from perfluoroalkyl ethyl acrylate, octadecyl acrylate, glycidyl methacrylate, surfactant and 3,3 methyl-methoxy butanol. The structures of the synthesized WFAC were determined by FT-IR and ^{19}F -NMR analysis. The thermal stability investigated with DSC and TGA was decreased with increasing the content of fluorinated acrylate in the copolymer. However, the particle sizes of WFAC were increased with increasing the content of fluorinated acrylate in the copolymer. The surface energies calculated by contact angles of WFAC were in the range of 29.80~13.41 dyne/cm. On the observing SEM of the textile surface treated with WFAC, the textile was swollen and compacted with increasing the concentration of water repellency agent. WFAC synthesized in this study showed a good water repellency.

Key Words : Waterborne fluorinated acrylate copolymer, Water repellency, Surface modification, Acrylate, Textile

1. 서론

현재 국내의 섬유시장은 동남아 등에서 생산되는 값싼 원단의 역수입 등으로 인해 국내 생산 섬유의 가격 경쟁력이 낮아지는 상황에 직면하고 있다. 따라서 최근에는 기존 섬유의 부가가치를 높이기 위하여 특수한 기능성을 갖는 섬유개발에 대한 관심이 꾸준히 증가하고 있다¹⁾.

특수기능을 부여하는 방법의 하나인 섬유 소재의 표면개질 기술은 소재의 고유한 화학적, 기계적 물성 등은 그대로 유지하면서, 표면을 내부와 다른 특성을 가지도록 유도하는 방법의 하나이다. 금속이나 세라믹 등의 무기재료와 섬유, 피혁, 종이 등을 포함

한 각종 유기재료의 표면개질에 다양한 재료가 이용되나 고분자 재료를 기초로 한 표면개질제는 다른 재료에 비해 저에너지 표면을 형성하고, 산과 알칼리 및 유기용매 등 각종 화학물질에 대한 안정성이 우수하기 때문에 섬유 표면 개질에 널리 사용되고 있다²⁾. 특히 아크릴레이트 공중합체는 사용된 모노머에 따라 다양한 기능성을 부가할 수 있기 때문에 섬유 표면개질제로 많이 사용되고 있다³⁾.

최근 섬유용 표면개질로 개발된 중요한 기능중 하나는 물방울에 대한 젖음은 방지하면서 수증기나 공기는 투과되는 발수성이다. 특히 아크릴계 수지는 내후성, 내유성 등이 우수하고 더욱이 고분자 중에 극성기를 임의로 도입할 수 있는 장점이 있으므로 섬유가공용 수지로서 많이 사용되고 있다. 그 동안 아크릴계 발수제에 관한 연구는 아크릴산 혹은 메타크릴산에스테르 공중합체를 실록산과 배합하여 발수제를 제조하거나, N-(butoxymethyl)

Corresponding Author : Min-Gyu Lee, Division of Applied Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea
Phone : +82-51-620-1468
E-mail : mglee@pknu.ac.kr

acryl amide와 비이온 활성제인 Newcol(상품명) 등을 블렌딩하여 유화시킨 발수제를 제조하여 직물에 처리한 예가 있다^{4,5)}. 이 경우에는 어느 정도의 발수도는 얻을 수 있으나 내구성이 좋지 않고 세탁 시 섬유에 코팅된 도막이 벗겨나감으로써 내구성에 문제가 있을 뿐 아니라 혼합물이기 때문에 작업공정에서 불편한 점이 많으며 또한 발유성이 없는 단점이 있다.

특히 최근에는 불소계 고분자를 이용한 표면개질제가 각광받고 있다. 불소계 고분자는 원자 간 거리가 짧아 고분자 간 상호인력이 적으므로 비점착성, 저표면장력, 저마찰성, 저마모성, 발수 및 발유성이 높은 특성을 갖는다⁵⁻⁹⁾. 또한 불소계 고분자를 이용한 표면개질제는 탄화수소계 고분자에 비해 우수한 내열성과 내화학성을 가지고 있어 많은 연구자들의 관심을 받고 있다²⁾. 불소계 발수제는 과불소기를 함유한 아크릴레이트 단량체와 용해성을 증가시키기 위해 사용되는 공단량체의 용액중합을 통해 공중합체를 합성해 용제형 발수제를 제조하는데 이때 용매로는 대개 1,1,1-trichlorotrifluoroethane 등의 불소계 용매나 1,1,1-trichloroethane 등의 염소계 용매가 사용된다. 이러한 용제형 발수제는 일정농도의 용액으로 섬유에 처리하여 공기중에서 그대로 건조하면 발수성을 얻을 수 있지만 다량의 희석 용제를 사용하기 때문에 사용한 용제의 회수 문제로 인하여 환경문제를 야기시키고, 작업환경 악화 등의 어려움이 따르기 때문에 환경친화적인 수용성 고분자에 대한 연구가 절실히 요구되어 왔다^{10,11)}.

따라서 본 연구에서는 이러한 용제형 발수제의 환경문제를 개선하기 위해 상대적으로 용제량을 줄여 휘발성 유기화합물(volatile organic compound, VOC)의 배출을 감소시키고 취급이 용이하며 작업성이 우수한 섬유용 표면개질제로 사용하기 위해 아크릴 단량체에 perfluoroalkyl ethylacrylate(FA)를

공중합하여 수분산성 불소 아크릴레이트 공중합체(WFAC)를 합성하고 그 표면에너지, 발수도, 입자크기, 열적특성과 같은 물성을 조사하여 섬유표면 개질제로써 응용성을 검토하였다.

2. 실험

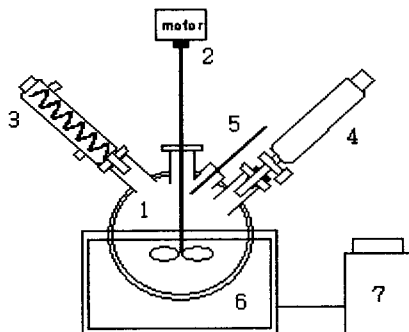
2.1. 시약

Perfluoroalkylethyl acrylate(FA, n=8)는 일본의 다이젠사에서 구입하여 정제 없이 그대로 사용하였다. 아크릴 모노마로 사용된 stearyl methacrylate(SMA, aldrich), glycidyl methacrylate(GMA, LOJIT Co.)와 유화제로 사용된 poly(oxyethylene) lauryl ether(LA10, SFC Co.), stearyl trimethyl ammonium chloride(TW29, Taewon Co.)도 추가 정제 없이 사용하였다. 용매로는 1-methyl-2-pyrrolidone(NMP, Samchun Pure Chemical Co.)를 사용하였고 분산안정제로 dipropylene glycol monomethyl ether(DPM, LOJIT Co.)를 사용하였다. 중합개시제로는 수용성인 ammonium persulfate(APS, LOJIT Co.)를 사용하였다.

2.2. WFAC 합성

WFAC의 합성은 Fig. 1과 같이 교반기, 환류냉각기, dropping funnel, 온도계가 장착된 1 l 사구플라스크를 사용하였다. 온도 조절은 heating mantle 과 슬라이더스를 이용하였고, 분산을 위해 고속교반기를 사용하였다.

먼저 250 ml 비이커에 용제인 3, 3methyl-methoxy-butanol을 넣은 다음 FA와 SMA, GMA를 45°C에서 혼합하였다. 다른 500 ml 비이커에 증류수를 담아 계면활성제를 넣어 서서히 용해시켰다. 이 두 비이커에 담겨진 용액을 혼합한 다음 45°C에서 초음파분산기(BRANSON, SONIFIER 450)로 약 20 분간 분산시켜 분산된 반응물을 4구 플라스크 반응기에 옮겨 담아 유화입자를 균일하게 하기 위해 약



1. 4-neck round flask
2. mechanical stirrer
3. condenser
4. dropping funnel
5. thermometer
6. heating mantle
7. slidac

Fig. 1. Apparatus for the synthesis of WFAC.

15분 정도 교반 한 뒤 약 80°C에서 dropping funnel을 이용하여 개시제인 APS를 소량의 물에 녹여 일정하게 투입시키면서 반응시켰다.

적하가 완료되면 반응의 안정성을 위해서 2시간 더 반응시켜 수분산성 불소 아크릴레이트 공중합체(WFAC)를 합성하였다. 전체 중량에 대한 FA의 중량 비를 1, 3, 5, 10, 20, 35, 50 및 60%로 달리하면서 합성을 행하였으며, 이 때 합성된 WFAC는 FA의 중량비에 따라 WFAC-1, WFAC-3, WFAC-5, WFAC-10, WFAC-20, WFAC-35, WFAC-50, WFAC-60으로 나타내었다.

2.3. 분석

제조한 WFAC의 분자구조와 공중합체의 합성여부를 확인하기 위하여 적외선분광기(FT-IR, FT/IR-5300, Jasco)와 F-NMR(JEOL, JNMECP-400)분석을 하였다. F-NMR 분석시 용매로는 $CDCl_3$ (Aldrich)를 사용하였다. 열적특성은 differential scanning calorimeter(DSC, PERKIN-ELMER, Pyris 1)를 이용하여 유리전이온도(T_g)와 열적변화를 측정하였다. 이 때 시료를 알루미늄 팬에 넣어 -60°C에서 250°C까지 10°C/min의 승온속도로 질소분위기하에서 측정하였다. 입자크기는 Zeta Potential Analyzer (Zeta Plus, BIC)를 이용하여 측정하였다.

합성된 WFAC의 표면 특성을 조사하기 위해 용매와 고분자 필름간의 접촉각을 측정하여 표면자유에너지를 계산하였다. 접촉각은 접촉각 측정기(Pinic pro 300, seo)를 사용하여 측정하였으며 시편위에 주사기로 접촉액을 10 μ l 떨어뜨리고 3~4초 후 접촉각을 측정하였다. 접촉각 측정을 위해 사용한 접촉액으로는 증류수와 n-dodecane 두가지를 사용하였으며, 각 시편에 대하여 5번 이상 접촉각을 측정하여 그 평균값을 취하였고 이를 이용하여 고체표면의 표면에너지를 구하였다.

발수도는 KS K 0590(AATCC spray)¹²⁾법에 의거하여 측정하였으며 폴리에스테르 직물에 대해 그 성능을 시험하였다. 폴리에스테르 직물을 사용하여 1 wt%의 발수제 용액을 30°C에서 2dip, 2nip padder로 1회 padding하여 2분간 칩지시킨 후 wet-pick-up은 55%로 하였다. 110°C에서 40초 예비 건조한 다음 180°C에서 30초간 열처리 하여 시료를 만들었다.

3. 결과 및 고찰

본 실험에서는 IR 분광법과 NMR 분광법을 이용하여 합성된 WFAC를 정성분석하였다. Fig. 2에 FA와 불소를 첨가하지 않은 아크릴레이트 공중합체(AC)와 수분산성 불소 아크릴레이트 공중합체(WFAC)

의 FT-IR 분석결과를 나타내었다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 과불소기를 갖는 FA의 경우 1736 cm^{-1} 에서 카르보닐기(C=O)의 신축 피크가 매우 강하게 나타나고 1200~1300 cm^{-1} 근처에서 C-F의 신축 피크가 넓은 범위에 걸쳐 강하게 나타나고 있다. 또한 FA를 첨가시키지 않은 AC는 1000~1050 cm^{-1} 에서 CH-CH₂- 피크가 나타나며 1736 cm^{-1} 에서 카르보닐기(C=O)가 뚜렷하게 나타나고 있다. WFAC의 FT-IR 분석 결과를 보면 AC의 C=O, CH-CH₂- 피크가 1736 cm^{-1} , 1000~1050 cm^{-1} 의 같은 위치에서 나타나고, 또한 FA의 주요피크인 C-F기가 1200~1300 cm^{-1} 에서 나타남을 볼 수 있다. 따라서 합성된 물질에서 FA와 아크릴레이트에 나타나는 관능기들의 특성 피크가 보여 공중합체가 합성되었음을 확인할 수 있었다.

Fig. 3은 합성한 WFAC의 ¹⁹F-NMR 분석 결과를 나타낸 것으로 공중합체의 CF 특정 피크는 80.9(CF₃), 113.3(CF₂), 121.5(CF₂), 121.7(CF₂), 125.3(CF₂) ppm에서 각각 관찰되었다.

Fig. 4는 본 연구에서 합성한 WFAC의 FA 함량에 따른 공중합체의 증류수와 n-dodecane에 대한 접촉각 변화를 나타낸 것이며, Fig. 5는 이로부터 산출한 표면에너지 나타낸 것이다.

Fig. 4에서 FA의 함량을 증가함에 따라 합성된 WFAC의 표면에 대한 증류수와 n-dodecane의 접촉각이 증가하는 경향을 보임으로써 발수성과 발유

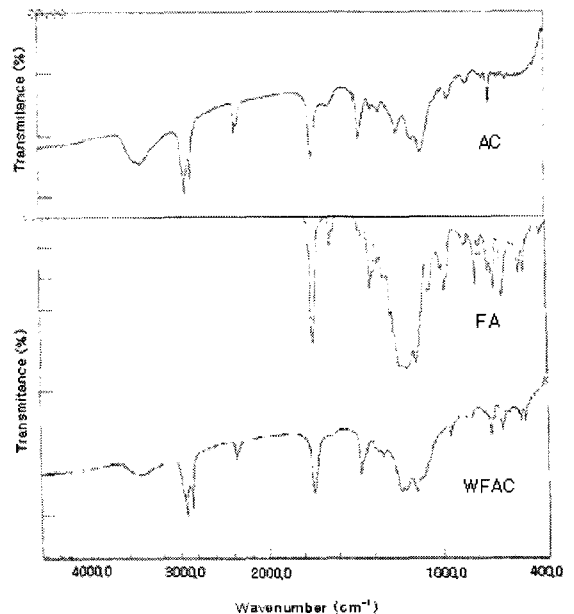


Fig. 2. FT-IR spectra of perfluoroalkyl ethyl acrylate (FA), acrylate polymer (AC) and waterborne fluorinated acrylate copolymer (WFAC).

성이 모두 향상됨을 알 수 있다. 또한 FA 함량이 10% 이상 경우에는 접촉각이 더 이상 커지지 않고 일정하게 됨을 보이고 있는데 이는 FA 함량이 10wt% 정도의 농도가 함유되었을 때 이미 거의 표면배향이 끝났기 때문에 그 이상의 양을 첨가하더라도 표

면장력에 큰 영향을 미치지 못하기 때문으로 사료된다.

일반적으로 불소가 첨가되지 않은 보통 아크릴레이트 공중합체의 표면에너지가 39 dyne/cm이고 순수한 FA 고분자는 5~15 dyne/cm 값을 갖는 것으로 알려져 있다¹³⁾. Fig. 5에서 보면 FA 함량이 10% 일 때 표면에너지는 약 16.82 dyne/cm이며 공중합체내에 FA의 함량이 늘어남에 따라 그 표면에너지가 낮아지고 있다. 이는 불소 화합물이 계면활성작용에 의해 표면에서 배향함으로써 매우 낮은 표면 자유에너지를 가지게 된 것으로 사료된다.

Fig. 6과 7은 합성된 WFAC 중에서 FA의 함량이 35%인 WFAC-35를 사용하여 이를 물로 희석하여 사용할 경우에 희석 비율에 따른 접촉각과 계산된 표면에너지를 나타낸 것이다. Fig. 6에서 보면 물로 희석하더라도 증류수 및 n-dodecane에 대한 접촉각은 107°~108°, 58°~59°로 거의 일정하게 나타났다. 또한 Fig. 7에서 보듯이 표면에너지의 값 역시 15~16 dyne/cm로 일정하게 나타났다. 이러한 결과

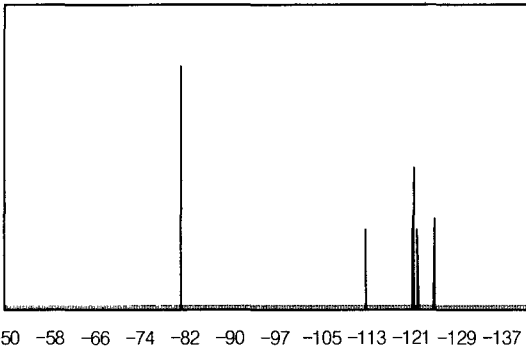


Fig. 3. ¹⁹F-NMR spectra of synthesized WFAC.

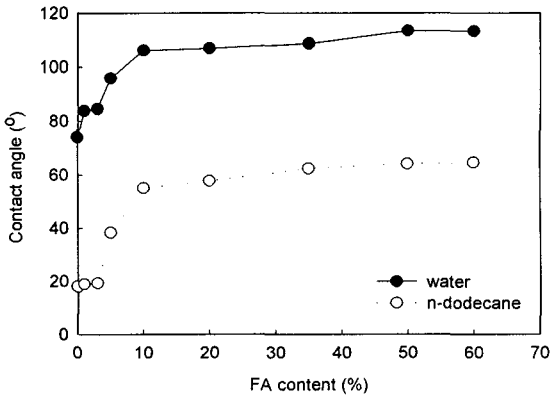


Fig. 4. Contact angle of WFAC with different FA content.

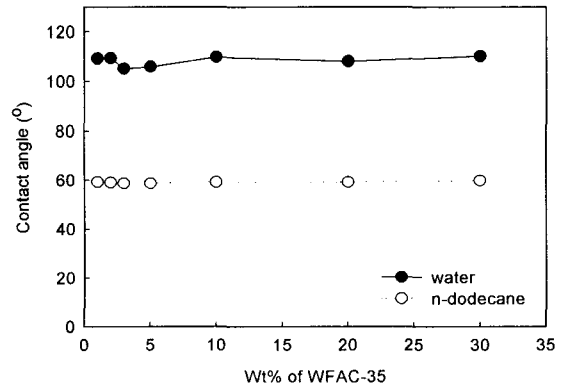


Fig. 6. Contact angle change when WFAC-35 was diluted.

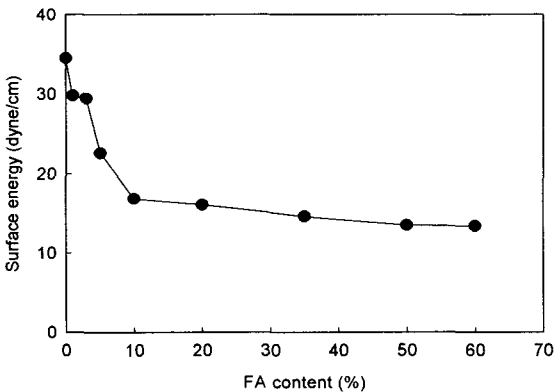


Fig. 5. Surface energy of WFAC with different FA content.

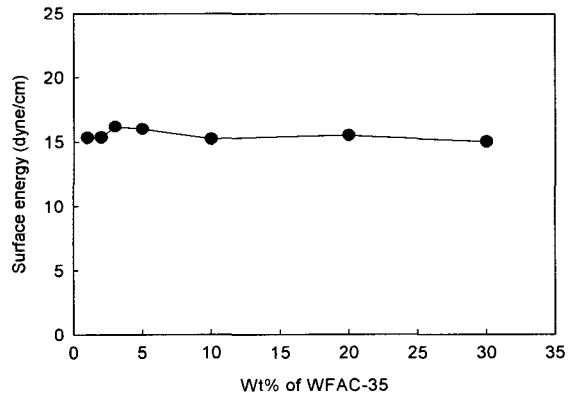


Fig. 7. Surface energy change when WFAC-35 was diluted.

는 본 연구에서 합성된 WFAC를 섬유뿐만 아니라 플라스틱 및 피혁 등의 제품을 표면 개질할 때 1 wt% 정도로 희석하여 사용하더라도 충분히 발수 특성을 나타낼 수 있음을 알 수 있었다. 따라서 고가의 표면처리용 발수발유제를 물에 희석하여 효과적으로 사용할 수 있을 것이라고 사료된다.

Fig. 8은 FA의 함량을 변화시킴에 따른 유화 입경의 크기를 나타낸 것으로 FA 함량이 증가함에 따라 입자크기는 81 nm에서 149 nm로 증가하는 경향을 나타내었다.

Fig. 9는 합성한 WFAC의 열적특성을 나타내는 DSC thermogram을 나타낸 것으로 유리전이온도 (T_g)는 나타나지 않았으나 결정용융온도(T_m)로 반응물의 열적특성을 살펴보면 순수 아크릴공중합체인 경우는 T_m 이 약 47°C에서 나타났으나 FA 함량을 60%까지 점점 증가시켜도 T_m 의 값이 45~46°C에서 거의 일정한 경향을 나타내었다.

Fig. 10은 FA의 함량을 변화시켜가며 합성한 WFAC

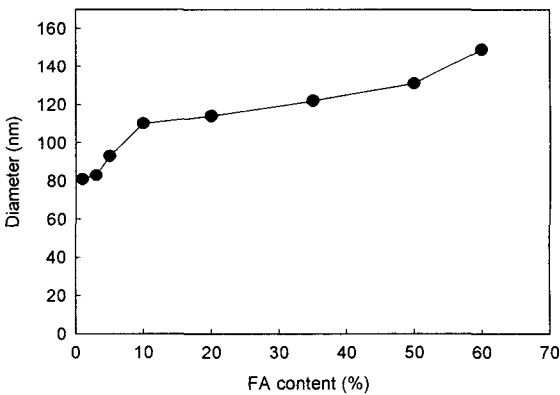


Fig. 8. Particle size change of WFAC with different FA content.

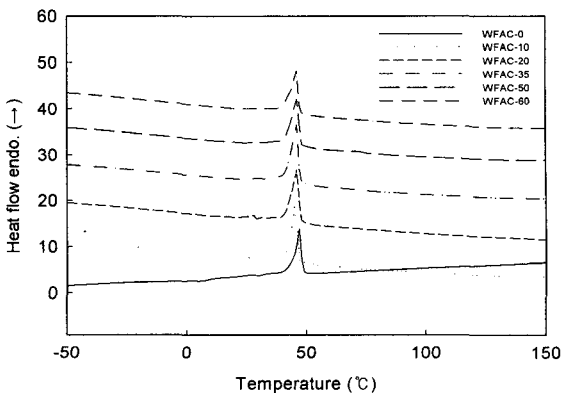


Fig. 9. DSC thermograms of WFAC with different FA content.

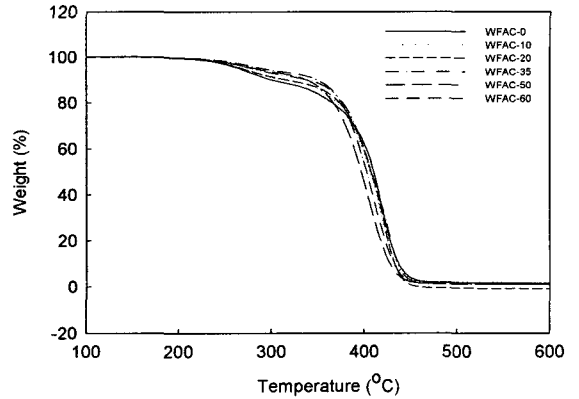


Fig. 10. TGA thermograms of WFAC with different FA content.

의 건조 필름의 TGA thermogram을 나타낸 것이다. 중량감소가 급격히 이루어지는 최대 분해 온도는 열중량 감소의 미분곡선에서 최대값을 구하여 확인하였으며 195°C 이후부터 소량씩 미세하게 중량이 감소하는 현상을 보이다가 370°C 부근에서 급격히 중량이 감소함을 보였다. 분해온도를 살펴보면 공중합체 내에서 FA의 함량이 증가함에 따라 열적 안정성이 낮아지는 것으로 나타났다.

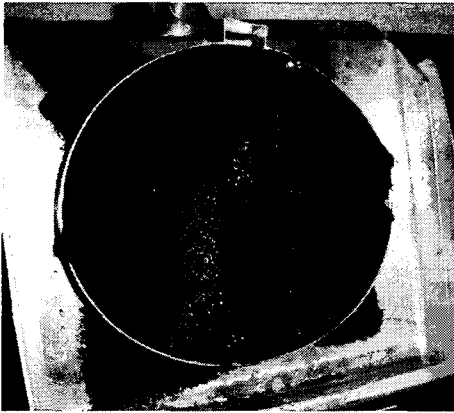
Fig. 11은 본 연구에서 합성한 WFAC로 처리한 섬유와 처리하지 않은 섬유의 발수도 시험 결과 사진이다. 그림에서 보는 바와 같이 합성한 WFAC로 처리하기 전의 원단(Fig. 11(a))은 완전히 젖은 상태이나, WFAC로 처리한 원단(Fig. 11(b))은 물방울이 표면에 약간 부착된 상태로 발수도 판정 기준표로 판단해 보면 발수도 4급(AATCC 기준 90) 이상의 우수한 발수능을 보였다.

Fig. 12는 WFAC를 1%, 5%, 30%로 희석하여 제조한 발수제 용액을 처리한 섬유와 미처리된 섬유의 표면상태를 SEM 사진으로 나타낸 것이다. 미처리된 섬유의 표면은 평활한데 비해 발수제의 농도가 증가할수록 섬유표면이 점점 더 팽윤되어지고 특히 발수제의 농도가 30wt%에서 단섬유 사이에 발수제가 충전되어서 단섬유를 밀집시키는 현상을 나타내었다. 이러한 결과는 Park 등¹⁴⁾의 결과와 유사하였다.

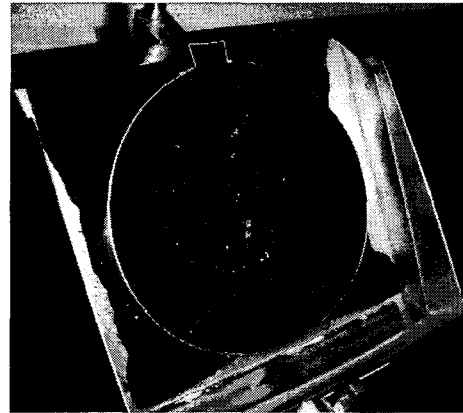
4. 결론

환경친화적인 섬유표면개질용 수분산성 불소 아크릴레이트 공중합체(WFAC)를 합성하고 그 물성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

합성된 WFAC에서 perfluoroalkyl ethylacrylate(FA)의 함량이 증가함에 따라 표면에 대한 접촉각이 증가하였으며 FA 함량이 10% 이상 경우에는 접촉각

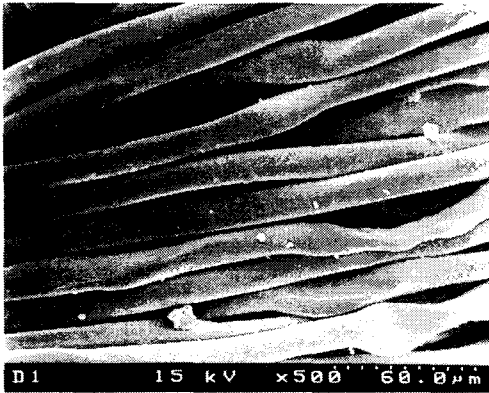


(a)

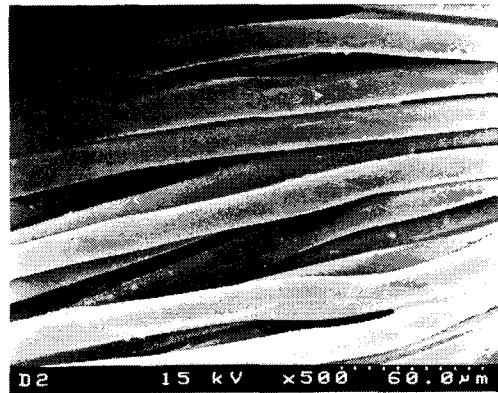


(b)

Fig. 11. Water repellency test. (a) textile before coating and (b) textile after coating as synthesized W FAC-35.



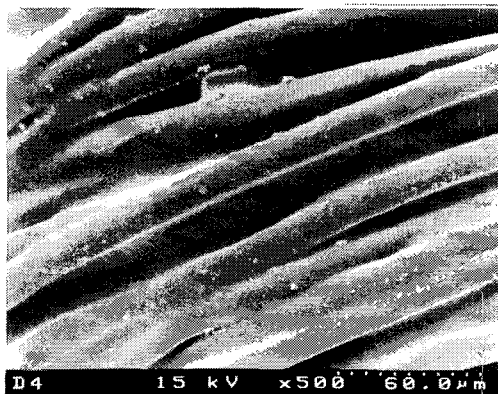
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 12. Scanning electron micrographs of the surface of textile treated with various dilution concentration of W FAC. (a) 0%, (b) 1%, (c) 5%, and (d) 30%.

이 더 이상 증가하지 않았다. 또한 W FAC내에 FA의 함량이 늘어남에 따라 그 표면에너지가 낮아졌

으며, 유화 입경의 크기는 81 nm에서 145 nm로 증가하는 경향을 나타내었다.

합성한 WFAC의 열적특성을 DSC thermogram으로 분석하여 결정용융온도(T_m)를 살펴보면 순수 아크릴 공중합체의 경우 T_m 이 약 47°C로 나타났으나, FA함량을 증가시켜도 T_m 의 값이 45~46°C에서 거의 일정한 경향을 나타내었다. TGA 분석에서 보면 합성한 공중합체는 195°C이후부터 소량씩 미세하게 중량이 감소하는 현상을 보이다가 370°C 부근에서 급격히 중량이 감소하였으며, 공중합체 내에서 FA의 함량이 증가함에 따라 열적 안정성이 낮아지는 것으로 나타났다. 또한 KS K 0590에 의거하여 발수도를 측정한 결과 4등급 이상의 우수한 발수능을 보였다.

감사의 말씀

본 연구는 2003년도 산·학·연 공동 기술개발 지원 컨소시엄사업 및 지역전략사업 석박사 연구인력 양성사업의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) Kim, S. H., T. S. Lee and W. H. Park, 2002, Preparation of antimicrobial fibers through chemical modification of acrylic fibers, J. Korean Fiber Soc., 39(4), 390-395.
- 2) Ha, J. W., I. J. Park and S. B. Lee, 2002, Application of water oil repellent on perfluoroalkyl acrylate, Polymer Science and Technology, 13(6), 744-750.
- 3) Kwak, Y. C., J. Y. Park, K. S. Shin, Y. S. Park, H. J. Cheon, S. B. Kim and H. S. Hahm, 2002, Adhesion characteristics and application of waterborne acrylic PSAs, Applied Chemistry, 6(2), 555-558.
- 4) Park, H. S., 1985, A study on preparation and adhesive characteristics of the acrylic pressure-sensitive adhesive, Polymer(Korea), 9(4), 277-285.
- 5) Park, H. S., 1986, Studies on the durable softening water repellents(I), J. Korean Soc. Text. Eng. Chem., 23(5), 20-32.
- 6) Wall, L. A., 1972, Fluoropolymers, New York, Wiley-Interscience, 550pp.
- 7) Eisenberg, A. and H. L. Yeager, 1982, Perfluorinated ionomer membranes, Washington D. C., ACS Sym., 500pp.
- 8) Banks, R. E., B. E. Smart and J. C. Tatlow, 1994, Organofluorine Chemistry, Principles and Commercial Application, New York, Plenum., 661pp.
- 9) Scheirs, J., 1997, Modern Fluoropolymers, Wiley, New York, 637pp.
- 10) Lee, D. Y., E. H. Seo, J. I. Kim and J. H. Kim, 1996, Preparation and application of water-based acrylic sizing agent, J Korean Ind. Eng. Chem., 7(3), 536-542.
- 11) Yoon, J. S. and H. J. Jin, 1996, Emulsion polymerization, Polymer Science and Technology, 7(4), 412-417.
- 12) Korean Standards Association, 2001, Testing method for resistance to surface wetting : spray method, KS K 0590, 1-4.
- 13) Kim, S. S., S. W. Lee, J. J. Haw and W. S. Huh, 2002, Copolymerization and characteristics of styrene and fluorine-containing acrylate, Polymer(Korea), 26(1), 9-17.
- 14) Park, H. S., Y. G. Kim, Y. S. Choung, B. J. Choi and K. C. Lee, 1991, The properties of P/C blended fabrics treated with the water repellent of acrylic copolymer and additives, J. Korean Oil Chem. Soc., 8(1), 9-20.