

비불소계 폴리스테아릴메타크릴레이트 발수제의 합성과 발수특성

Synthesis of Non-fluorinated Polystearyl methacrylate Water Repellent and Its Properties on Textile Fibers

*Corresponding author

Taekyeong Kim
(taekyeong@knu.ac.kr)

김태경*, 강혜진, 박지훈
경북대학교 섬유시스템공학과

Taekyeong Kim*, Hyejin Kang and Jihoon Park

Department of Textile System Engineering, Kyungpook National University, Daegu, Korea

Received_March 10, 2017
Revised_April 10, 2017
Accepted_April 12, 2017

Textile Coloration and Finishing

TCF 29-2/2017-6/55-61

©2017 The Korean Society of Dyers and Finishers

Abstract A non-fluorinated polystearyl methacrylate water repellent was synthesized by emulsion polymerization. The number and weight averaged molecular weights were obtained at around 137,277 and 237,754g/mole. The melting point was observed at 32°C. The contact angle of water droplet on fabrics treated with the water repellent was 140~145° for cotton and polyester, and 125~130° for wool and nylon. Since the critical surface tension was estimated at 20.7mN/m, even though relatively not so strong as fluorinated water repellent, it is considered to be used as a good water repellent practically.

Keywords non-fluorinated water repellent, hydrophobic, contact angle, critical surface tension, textile finishing

1. 서 론

불소계 발수제는 발수성능이 우수할 뿐 아니라 화학적으로 안정하며 사실상 무독성으로 알려져 섬유산업에 포함한 다양한 산업소재와 생활소재를 대상으로 수십년간 광범위하게 사용되어 왔다. 또한 17~18mN/m 정도의 낮은 표면에너지 특성으로 인해 발수성 뿐만 아니라 발유성도 동시에 나타냄으로써 방오가공에도 유용하게 사용되어 왔다¹⁻⁹⁾.

그러나 최근 이러한 불소계 발수제의 생체독성 가능성이 제기되면서 유럽 등을 중심으로 연구가 진행되어 무독성이라는 인식은 위협할 수 있다는 생각이 확대되고 있으며 일부의 경우에 독성이 사실로 드러나는 사례가 있다^{10,11)}. 이런 이유로 발수제를 가장 많이 사용하는 섬유산업에 있어서 선진외국제조사들을 선두로 불소계 발수제의 사용량을 줄이거나 향후 수년내에 완전히 사용하지 않을 것으로 선언하는 상황이 발생하고 있다. 그래서 불소계를 대체할 발수제가 필요하게 되었다^{12,13)}.

불소계의 발수원리는 고유의 낮은 표면에너지에 기인한 것이므로 비불소계 물질중에서 표면에너지가 낮은 물질을 대체활용할 필요가 있는데 가장 유력한 물질이 비극성의 탄화수소류가 대표적이다^{1,14,15)}. 일반적으로 탄화수소류는 소수성 물질로 잘 알려져 있으므로 당연히 극성인 물을 접근시키지 않는 특성을 가지므로 이를 활용한 발수제의 개발이 가능하다. 단, 불소계에서 나타나는 발유성에 기인한 방오성능은 원리적으로 기대하기는 어렵다는 점은 피할 수 없다고 판단된다. 알킬기와 같은 탄화수소류를 사용하여 발수가공을 시도한 사례는 이미 과거에도 보고되어 있으나 최근의 불소계 대체제의 필요성이 강력히 대두되면서 이러한 탄화수소계 발수제는 제조명이 필요할 것으로 생각된다.

본 연구에서는 선행연구로서 길이별 알킬치환기를 가지는 아크릴레이트계 모노머를 중합하여 비불소계 발수제를 합성하고 이들의 특성을 평가한 후 섬유상에 적용하여 발수성을 확인하는 연구를 보고한 바 있다¹⁶⁾. 그 결과 18개 길이의 알킬기를 가지는 발수제가 여러

가지 측면에서 유용한 발수제라는 결론을 얻었다.

본 연구에서는 18개의 알킬기를 가지는 아크릴레이트 대신 메타크릴레이트계를 사용하여 비불소계 발수제를 합성하고 이의 특성분석과 섬유상에서의 발수성능 등을 조사하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

발수제를 합성하기 위한 모노머는 18개의 알킬기를 가지는 stearyl methacrylate가 사용되었다. 발수제의 중합은 유화중합으로 합성되는데 이때 사용한 유화제 및 유화보조제는 tert-dodecyl mercaptane, polyoxyethylene lauryl ether, trimethyl stearyl ammonium chloride, glycolic acid, polypropylene glycol 등이 사용되었다.

라디칼개시제로 2,2'-azobis(2-methylpropionamide) dihydrochloride가 사용되었다. 실험에 사용된 모든 시약은 95% 이상의 순도를 가지는 것이 사용되었다. 발수제가 처리되는 섬유소재로는 면(16.5tex×14tex, 35yarns/cm×31yarns/cm, 115±5g/m²), 양모(31.2tex×31.2tex, 21yarns/cm×18yarns/cm, 125±5g/m²), 나일론(20tex×20tex, 17.5yarns/cm×20yarns/cm, 130±5g/m²), 폴리에스테르(15tex×20tex, 23.5yarns/cm×20.5yarns/cm, 130±5g/m²)가 사용되었는데 모두 KS K 0905에 규정된 시험용 표준백포가 사용되었다.

2.2 비불소계 발수제의 합성

유화제 (polyoxyethylene lauryl ether 5.4g과 trimethyl stearyl ammonium chloride 9.4g), 보조유화제(glycolic acid 1.6g), 가용화제(polypropylene glycol 34.5g), 그리고 보조제(tert-dodecyl mercaptane 0.15g)를 500mL 플라스크에 넣는다. 발수제 합성을 위한 모노머(stearyl methacrylate 81.9g)와 증류수(180mL)를 플라스크에 추가하고 40℃에서 초음파를 조사하여 반응액을 유화시킨다.

라디칼개시제인 2,2'-azobis(2-methylpropionamide) dihydrochloride를 0.47g 첨가하고 오토클레이브내에서 65℃ 조건으로 3시간 반응을 진행하여 발수제를 중합한다. 중합이 끝나면 유화제를 포함

하는 stearyl methacrylate계 비불소발수제가 우유 빛의 현탁액 상태로 얻어지는데 섬유상에 처리될 경우 별도의 정제과정 없이 이 상태로 적정농도 희석된 후 처리되므로 사용되는 유화제와 각종 보조제들의 농도는 사전실험을 통해 최적화된 상태이다.

합성된 발수제의 구조 및 특성분석을 위해서 FT-IR, GPC, DSC, 임계표면장력 등이 조사되는데 이 경우 유화제나 각종 보조제를 제거하고 순수한 발수제 성분만을 정제해서 얻어낼 필요가 있으며 다음과 같은 정제과정을 거쳤다. 중합된 발수제가 포함된 현탁액을 90℃에서 48시간동안 건조하여 수분을 1차로 제거한다. 이때 겔상태의 혼합물이 얻어진다. 합성된 발수제를 제외한 나머지 물질 즉, 유화제, 유화보조제, 가용화제, 보조제, 개시제 및 미반응 모노머 성분은 실온에서 에탄올에 쉽게 용해된다. 그러나 클로로포름에는 합성된 발수제를 포함한 모든 성분들이 실온에서 쉽게 용해된다.

따라서 순수한 발수제만을 얻기 위해서는 수분이 1차로 제거된 겔상태의 혼합물을 일단 클로로포름에 모두 완전히 용해시킨후 여기에 에탄올을 과량으로 첨가하면 합성된 발수제 성분만 용액으로부터 불용화되어 침전상태로 얻어진다. 이 발수제 침전물을 분리하고 위의 과정을 수회 반복하면 순수한 발수제만을 얻는 것이 가능하다. 이렇게 정제된 발수제를 FT-IR, GPC, DSC, 임계표면장력 측정 등에 사용하였다.

2.3 FT-IR 분석

모노머인 stearyl methacrylate가 중합을 통해 발수제 고분자로 전환이 잘 되었는지를 확인하기 위해 FT-IR(Perkin-Elmer Frontier L1280002, USA) ATR 분석을 실시하였다. 모노머에 존재하는 C=C 결합은 중합이 된 후에 사라지게 되므로 C=C stretching peak를 관찰하여 발수제고분자의 합성여부를 판단하였다.

2.4 GPC 분석

합성된 발수제고분자의 평균분자량을 확인하기 위해 GPC(Waters Alliance e2695, USA) 분석이 실시되었다. 정제된 발수제고분자를 클로로포름에 용해시킨 후 GPC용 standard porous polystyrene을 통과시켜 수평균 및 중량평균분자량과 중합도, 다분산성지수

등을 일반적인 GPC 분석방법에 따라 조사하였다.

2.5 DSC 분석

순수한 발수제 고분자의 용융점을 측정하기 위해 DSC(TA instrument Q20, USA) 분석을 실시하였다. 측정온도범위는 $-50\sim 80^{\circ}\text{C}$ 였으며, 온도변화속도는 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 하였다.

2.6 발수제 처리

합성된 발수제가 섬유에 처리될 경우 중합 후 별도의 정제과정을 거치지 않은 발수제 현탁액을 그대로 사용하였다. 발수제가 포함된 현탁액 10mL에 증류수 90mL를 혼합하여 10배로 희석한 농도로 제조한 후 각각 면, 양모, 나일론, 폴리에스테르 섬유 1.0g을 일반적인 pad-dry-cure법으로 처리하였다. 이때 wet pick-up은 섬유에 따라 다소 차이는 있으나 대체로 95~100% 정도로 조절되었다. 100°C 에서 1분간 예비 건조를 실시한 후 150°C 에서 2분간 curing하여 발수제 처리를 하였다.

2.7 접촉각 측정

발수제가 처리된 섬유상에서 물을 포함한 액체의 접촉각(θ)은 Tensiometer(KRUSS Processor Tensiometer K100 FM 3200, Germany)를 사용하여 측정하였다.

2.8 임계표면장력

물질의 표면장력을 측정하는 경우 그 물질이 액체라면 비교적 쉽게 직접적으로 측정하는 것이 가능하다. 그러나 고체인 경우에는 직접적인 측정이 불가능하므

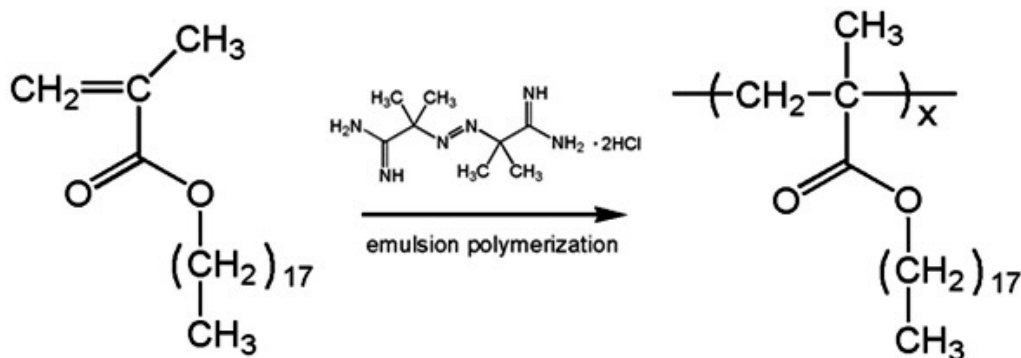
로 다른 방법이 필요한데 이 경우 Zisman에 의해 고안된 임계표면장력(Critical Surface Tension, γ_c)의 개념이 유용하게 활용된다. 우선 표면장력을 알고자 하는 어떤 고체의 표면위에, 이미 표면장력을 알고 있는 다양한 액체를 떨어뜨리고 그때 고체표면위에 형성된 액체방울의 접촉각(θ) 값들을 측정한다.

다양한 액체의 표면장력값을 X축으로 하고 그 액체가 고체위에서 형성하는 접촉각을 $\cos \theta$ 로 환산한 값을 Y축으로 하는 plot을 그리면 반비례 관계를 보이는 직선을 얻을 수 있는데 이는 표면장력값이 큰 액체는 큰 접촉각을 형성하고 표면장력값이 작은 액체는 작은 접촉각을 형성하기 때문이다.

그래프상에 $\cos \theta$ 값이 1.0이 되는 X축에 평행한 선을 그린 후, 반비례관계의 직선이 이 평행선과 만날 때까지 위로 연장한다. 이때 평행선과 반비례연장선이 만나는 점에서의 X축값이 바로 그 고체표면의 임계표면장력이 된다. 이 임계표면장력의 의미는 가상의 액체가 표면장력값을 알고자 하는 고체표면위에 한방울 떨어졌을 때 일정한 접촉각을 형성하지 않고 완전히 퍼지는 상태($\theta = 0^{\circ}$, $\cos \theta = 1.0$)를 의미하는데, 액체가 고체 표면상에서 이상적으로 완전히 퍼지기 위해서는 사실상 그 액체가 고체표면과 이론적으로 완전히 동일한 물질이어야 하기 때문이다. 따라서 그 가상 액체의 표면장력을 그 고체표면의 표면장력 값으로 이해하는 것이 가능하다^{1,17,18}.

본 실험에 사용된 여러가지 액체들과 그들의 상온에서의 알려진 표면장력값은 다음과 같다.

N,N-dimethylformamide(DMF, $\gamma = 37.1\text{mN/m}$), dimethylsulfoxide(DMSO, $\gamma = 43.5\text{mN/m}$), ethylene glycol(EG, $\gamma = 47.3\text{mN/m}$), diiodomethane(DIM,



Scheme 1. Synthesis scheme of non-fluorinated polystearyl methacrylate water repellent.

$\gamma=50.8\text{mN/m}$), thiodiglycol($\gamma=54.0\text{mN/m}$), formamide($\gamma=58.2\text{mN/m}$), glycerol($\gamma=64.0\text{mN/m}$), water($\gamma=72.8\text{mN/m}$).

정제된 순수한 발수제를 클로로포름에 완전히 용해시킨 후 스핀코터위에 장착된 슬라이드글라스 위에 떨어뜨린다. 스핀코터를 회전시키면 발수제용액이 박막으로 퍼지면서 자연스럽게 클로로포름이 증발하여 순수한 발수제의 박막이 슬라이드 글라스 위에 형성된다. 필요에 따라 이 과정을 수회 반복하여 충분하고 균일한 두께의 발수제 박막이 형성되면 진공건조를 통해 클로로포름을 완전히 제거하였다. 이 박막 위에 다양한 용매방울을 떨어뜨리면서 위에서 언급한 임계표면장력 측정법을 활용하여 발수제 박막의 표면장력 값을 얻었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 폴리스테아릴메타크릴레이트계 발수제의 합성과 분석

Scheme 1에 나타난 바와 같이 스테아릴메타크릴레이트를 모노머로, 라디칼 개시제로 2,2'-azobis(2-methylpropionamide) dihydrochloride를 사용하여 유화중합법에 의해 비불소계의 폴리스테아릴메타크릴레이트 발수제를 합성하였다.

발수제 중합이 잘 일어났는지를 확인하기 위해 앞에서 언급한 방법에 따라 정제된 순수한 발수제를 대상으로 FT-IR을 측정하였다.

Scheme 1에서도 알 수 있는 바와 같이 모노머로 사

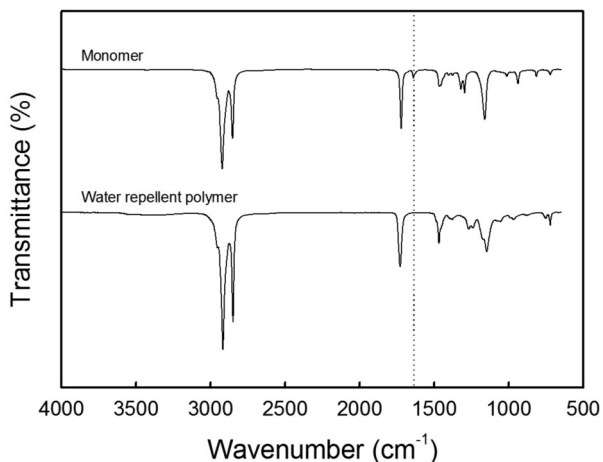


Figure 1. FT-IR analysis data of stearyl methacrylate monomer and the synthesized polystearyl methacrylate water repellent polymer.

Table 1. GPC analysis of the synthesized polystearyl methacrylate water repellent polymer

Properties	Values
Number averaged molecular weight (Mn)	137,277 g/mole
Weight averaged molecular weight (Mw)	237,754 g/mole
Degree of polymerization	405.5
Polydispersity	1.73

용되는 스테아릴메타크릴레이트에는 C=C 이중결합이 존재하는데 비해 중합이 일어나고 나면 이 결합은 사라지게 되므로 중합의 여부를 확인하기 위해 1640cm^{-1} 부근에서 나타내는 C=C stretching peak를 관찰하는 것이 필요하다^{19,20}.

이를 확인하기 위해 모노머와 중합된 발수제 고분자를 함께 Figure 1에 나타내었다. 그 결과 모노머에서는 뚜렷하게 관찰되는 1640cm^{-1} 의 피크가 발수제 고분자에서는 관찰되지 않는 것으로 보아 예상대로 발수제 중합이 일어났음을 확인할 수 있다.

합성된 발수제 고분자의 평균분자량 등을 얻기 위해 GPC 분석이 실시되었다. Table 1에 의하면 수평균분자량(Mn)은 $137,277\text{g/mole}$, 중량평균분자량(Mw)은 $237,754\text{g/mole}$ 로 나타났다. 다분산성지수는 1.73이었으며 중합도는 405.5 정도로 얻어졌다. GPC의 결과에서 얻어진 평균분자량 값은 아크릴레이트계 발수제에서 얻은 결과와 유사한 범위에 들어있으며¹⁶, 다분산성지수와 중합도 역시 일반적인 범위에서 나타나는 것으로 보아 발수제의 중합이 잘 이루어졌음을 확인하였다.

합성된 발수제의 열적특성을 평가하기 위해 DSC 분석이 실시되었다. Figure 2의 결과에 따르면 폴리스테아릴메타크릴레이트 발수제의 용융점이 약 32.5°C 정도로 상당히 낮게 나타났으며 결정화온도는 약 22.1°C 정도로 나타났다.

본 연구에서 합성된 발수제는 발수성을 부여하기 위해 18개 길이의 긴 알킬기를 가지는 구조로서 이 장쇄 알킬기의 입체장해 효과로 발수제의 분자간 결정화가 약하게 일어날 것으로 예상할 수 있으며 이런 효과가 낮은 용융점을 가지는 이유라고 생각된다. 이런 열적 특성은 아크릴레이트계 발수제에서 얻은 결과와 유사한 결과이다. 발수제의 낮은 용융점은 발수제가 섬유체 처리된 후 열처리되는 과정에서도 유리하게 작용할 수

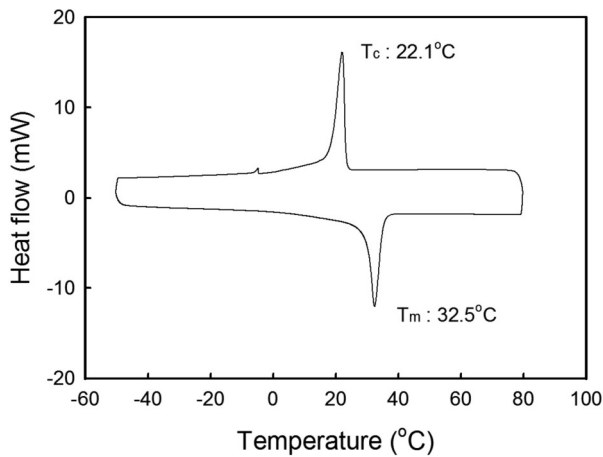


Figure 2. DSC analysis data of the synthesized polystearyl methacrylate water repellent polymer.

있는데 발수제의 용융온도가 낮을수록 섬유상에서 용융된 상태로 존재하면서 섬유의 미세구조사이로 잘 침투할 가능성이 높기 때문이다.

3.2 발수제가 처리된 섬유상에서의 물의 접촉각

합성된 폴리스테아릴메타크릴레이트 발수제를 사용하여 면, 양모, 나일론, 폴리에스테르 섬유에 처리한 후 물의 접촉각을 측정하여 발수성을 평가하였다. 섬유에 처리하는 경우 합성된 발수제 현탁액을 정제하지 않고 그대로 사용하도록 합성조건을 설계하였으므로 필요에 의해 적정 농도로 희석만 한 후 사용하였다. 처리 섬유 1.0g을 기준으로 합성발수제 현탁액 원액 10mL에 증류수 90mL를 혼합하여 10배로 희석한 후 사용하였다. 이때 wet pick-up은 섬유에 따라 다소 차이는 있으나 대체로 95~100% 정도로 조절되었으며 100°C에서 1분간 예비건조를 실시한 후 150°C에서 2분간

curing하여 발수제 처리를 하였다. 접촉각 측정장치를 사용하여 발수제가 처리된 섬유상에 물방울을 떨어뜨린 후 물의 접촉각을 측정하였다.

Table 2에 각각의 섬유상에서의 물의 접촉각 값과 사진을 나타내었다. 모든 섬유에서 합성된 발수제를 처리하지 않았을 경우 수초 내에 물방울이 모두 스며들어 전혀 발수성이 나타나지 않았으나 처리한 후에는 면과 폴리에스테르 섬유의 경우 약 140~145° 정도의 접촉각을 나타내었으며 양모와 나일론 섬유의 경우 약 125~130° 정도의 접촉각을 나타내었다. 일반적으로 불소계 발수제로 처리한 경우 최소한 140° 이상의 접촉각을 나타내는 것으로 알려져 있는데 본 실험에서 합성된 발수제는 비불소계임을 감안하면 상당히 양호한 수준의 발수성을 나타내는 것으로 생각된다.

3.3 임계표면장력

불소계를 포함한 발수제들의 발수작용은 그 물질들의 낮은 표면 에너지에 기인하는 것으로 이해된다. 표면에너지가 낮은 물질들은 그 물질의 표면위에 다른 물질들이 덮히는 것을 잘 허용하지 않는 현상이 일어난다. 그 이유는 표면에너지가 낮은 상태가 에너지적으로 안정하기 때문인데 낮은 표면에너지를 가지는 물질 위에 그 보다 높은 표면에너지를 가지는 물질로 덮히게 되면 노출되는 표면의 에너지는 높은 상태로 변하기 때문에 에너지적으로 불안정한 상태가 되므로 이를 허용하지 않는 방향으로 진행되려고 하기 때문이다.

따라서 발수제로 사용되는 물질들의 경우 실제로 그들의 표면에너지를 측정함으로써 얼마나 강력한 발수제로 작용가능한지를 확인할 필요가 있다. 액체물질의 경우에는 비교적 간단한 방법으로 표면장력을 직접 측

Table 2. Contact angle of water droplets on fabrics treated with the synthesized polystearyl methacrylate water repellent polymer

Cotton	Wool	Nylon	Polyester
142.8°	128.1°	126.7°	145.2°

정하는 것이 가능한데 고체물질의 경우에는 이것이 불가능하다. 그래서 간접적인 방법을 사용하여 표면에너지치를 예측하는 것이 필요한데 이때 사용하는 방법이 임계표면장력 측정법이며 실제 측정방법은 실험방법에서 서술한 바와 같다.

표면장력 값을 이미 알고 있는 8종의 액체를 순수하게 정제된 폴리스테아릴메타크릴레이트 발수제 박막위에 떨어뜨리고 그때의 접촉각(θ)을 측정한 후 플롯하여 나타내었다.

Figure 3에서도 알 수 있는 바와 같이 액체의 표면장력과 $\cos \theta$ 의 관계에서 비교적 좋은 직선관계가 얻어졌으며 이로부터 유추해낸 폴리스테아릴메타크릴레이트 발수제의 임계표면장력값은 약 20.7mN/m로 얻어졌다. 이 값은 이미 잘 알려진 파라핀계 물질들의 값과 유사함을 확인할 수 있다. 물의 표면장력이 실온에서 약 72mN/m 정도이므로 합성된 폴리스테아릴메타크릴레이트 발수제로 처리된 섬유표면에는 물이 잘 젖지 않게 됨을 수치상으로도 확인할 수 있다.

일반적으로 불소계 발수제의 임계표면장력 값은 17~18mN/m 정도로 알려져 있는데, 이는 대부분의 물질 중에서 사실상 가장 낮은 값이다. 이는 불소계로 처리된 섬유 등의 표면에는 물 뿐만 아니라 비극성 탄화수소를 주성분으로 하는 지방성 물질들로 묻지 않는다는 것이며 발수성과 함께 발유성(방오성)도 함께 나타낸다는 것을 의미한다.

그러나 본 연구에서 사용한 폴리스테아릴메타크릴레이트 발수제는 임계표면장력값이 일반 비극성 탄화수

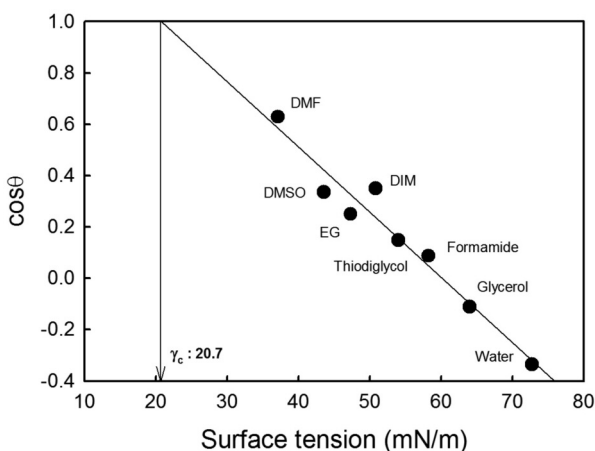


Figure 3. Critical surface tension of the synthesized polystearyl methacrylate water repellent polymer.

소류와 비슷한 값을 나타냄으로써 발유성을 나타내지는 못하며 오직 발수성만을 나타낸다. 이러한 점은 불소계를 사용하지 않는 한 현 단계에서는 실용적으로 해결할 수 없다는 것이 일반적인 인식이다.

4. 결 론

비불소 발수제의 합성을 목적으로 스테아릴메타크릴레이트를 모노머로 사용하여 유화중합법에 의해 폴리스테아릴메타크릴레이트 발수제를 합성하였다.

FT-IR 분석에 의한 C=C stretching 피크의 유무를 통해 중합이 잘 일어났음을 확인하였으며, GPC 분석을 통해 수평균분자량은 137,277g/mole, 중량평균분자량은 237,754g/mole임을 알 수 있었다.

DSC 분석에서는 발수제의 용융점이 약 32°C 정도로 상당히 낮게 나타났으며 결정화온도는 약 22°C 정도로 나타났다. 합성된 발수제를 다양한 섬유에 처리한 결과면과 폴리에스테르의 경우 약 140~145° 정도의 접촉각을 나타내었으며 양모와 나일론 섬유의 경우 약 125~130° 정도의 접촉각을 나타내었다. 임계표면장력법의 측정에서는 약 20.7mN/m의 값이 얻어져 불소계에는 미치지 못하지만 불소계를 제외하면 충분한 성능의 발수성능이 있음을 확인하였다.

References

1. D. Heywood, "Textile Finishing", Dyers' Company Publication Trust, Hampshire, pp.135-210, 2003.
2. J. Shore, "Colorants and Auxiliaries", Dyers' Company Publication Trust, West Yorkshire, pp.463-467, 1990.
3. P. E. Slade, "Handbook of Fiber Finish Technology", Marcel Dekker Inc., New York, pp.401-416, 1998.
4. B. J. Potthoff, "Understanding Textiles, 5th ed.", Prentice-Hall Inc., New Jersey, pp.393-395, 1997.
5. B. C. Kim, H. J. Koo, O. K. Kwon, S. S. Kim, T. K. Kim, H. S. Kim, J. S. Bok, B. I. Jeon, D. H. Cho, H. H. Cho, and C. H. Joo, "Textile Basic Technology", Hanrimwon, Seoul, pp.346-347, 2012.
6. B. R. Choi, S. S. Han, and M. C. Lee, Water and Oil Repellency of Wool Fabric Treated with Nano-type Finishing Agent, *Textile Coloration and Finishing*, **20**(6),

- 26(2008).
7. Y. K. Jeong, Y. J. Jeong, and J. H. Jang, Preferential Face Coating of Knitted PET Fabrics via UV Curing for Water- and Oil-repellent Finish, *Textile Coloration and Finishing*, **17**(6), 27(2005).
 8. Z. Jiang, Y. Wang, Y. Liu, and X. Ren, Water Repellent Treatment of Cotton Fabrics by Electron Beam Irradiation, *Fiber Polym.*, **17**(7), 1013(2016).
 9. S. Y. Lee, H. G. Sohn, S. C. Lim, H. Y. Lee, and S. G. Lee, Effect of E-beam Irradiation on the Water-repellency and Washing Durability of the Water-repellent Finished Chemically-recycled PET(CR-PET) Fabrics, *Textile Coloration and Finishing*, **27**(2), 119(2015).
 10. E. K. Choe, J. S. Ra, Y. D. Cho, K. B. Song, S. Y. Lee, and G. S. Seok, Chemical Structural Approach to Understand Global Prohibited on Perfluorinated Compounds and their Uses, *Textile Coloration and Finishing*, **23**(3), 134(2016).
 11. M. M. Schultz, D. F. Barofsky, and J. A. Field, Fluorinated Alkyl Surfactants, *Environmental Engineering Science*, **20**(5), 487(2004).
 12. S. S. Lathe, D. Y. Nadargi, and A. V. Rao, TMOS based Water Repellent Silica Thin Films by Co-precursor Method using TMES as a Hydrophobic Agent, *Applied Surface Science*, **255**(6), 3600(2009).
 13. Q. Gao, Q. Zhu, and Y. Guo, Formation of Highly Hydrophobic Surfaces on Cotton and Polyester Fabrics Using Silica Sol Nanoparticles and Nonfluorinated Alkylsilane, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **48**(22), 9797(2009).
 14. J. M. Lee, J. W. Kim, K. J. Kim, and K. Kang, "Textile Finishing", Hyungseol Publish Co., Seoul, pp.283-305, 2004.
 15. H. K. Rouette, "Encyclopedia of Textile Finishing", Springer, New York, pp.2051-2061, 2000.
 16. T. Kim, H. Kang, and N. Yoon, Synthesis of Non-fluorinated Paraffinic Water Repellents and Application Properties on Textile Fibers, *Fibers and Polymers*, **18**(2), 285(2017).
 17. J. Wang, G. Mao, C. K. Ober, and E. J. Kramer, Liquid Crystalline, Semifluorinated Side Group Block Copolymers with Stable Low Energy Surfaces: Synthesis, Liquid Crystalline Structure, and Critical Surface Tension, *Macromolecules*, **30**(7), 1906(1997).
 18. S. Shibuichi, T. Yamamoto, T. Onda, and K. Tsujii, Super Water- and Oil-Repellent Surfaces Resulting from Fractal Structure, *J. Colloid and Interface Science*, **208**(1), 287(1998).
 19. R. M. Silverstein, G. C. Bassler, and T. C. Morill, "Spectrometric Identification of Organic Compounds, 5th ed.", John Wiley & Sons Inc., New York, pp.105-106, 1991.
 20. D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz, and J. A. Vyvyan, "Introduction to Spectroscopy, 4th ed.", Cengage Learning, Korea, pp.44-46, 2010.