

<연구논문>

UV/Ozone 조사에 의한 PET 직물의 편면 발수가공

김수진 · 장진호[†]

금오공과대학교 나노바이오텍스타일공학과

One-side Water-repellent Finish of PET Fabrics using UV/Ozone

Su-Jin Kim and Jinho Jang[†]

Department of Nano-Bio Textile Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Korea

(Received: May 12, 2011/Revised: June 20, 2011/Accepted: June 22, 2011)

Abstract— UV-curable water-repellent finish was carried out to impart one-side repellency to the PET fabrics using a formulation of a UV-active fluorocarbon agent and a water soluble photoinitiator. The aqueous formulation was padded on the PET fabrics and it was subsequently UV-cured. The unirradiated side of the cured fabrics was made to wettable to water by the prolonged UV/ozone irradiation. The influence of photoinitiator concentration, agent concentration and UV energy for photodegradation on the performance of the finished fabrics were investigated. The difference in the functional property of front and back sides was examined by measuring water repellency at each side of the treated fabrics, which resulted in four rating difference between two-side. The UV-cured and photodegraded PET surfaces were characterized by ATR, ESCA and FE-SEM.

Keywords: water-repellent finish, UV curing, photodegradation, laundering durability, PET

1. 서 론

인간의 욕구발달과 사회 환경의 변화에 따라 섬유소재에 각종 기능을 부여한 상품이 개발되어지고 있으며 소비자들은 삶의 질이 향상되면서 보다 쾌적한 환경 또는 쾌적한 섬유 제품을 요구하고 있다^{1,2)}.

새로운 기능을 부여하는 가공기술 중 하나인 발수가공은 섬유표면에 낮은 표면에너지 물질을 도포하여 섬유제품에 수성 액체에 대한 적심 저항성을 부여하는 것으로, 섬유표면에 접촉되면 처리면과 수직으로 배열해 직물에 낮은 표면에너지를 가지는 발수가공제로는 분자구조 중에 퍼플루오르알킬기(perfluoroalkyl group: $CF_3(CF_2)_n$)를 함유한 불소계가 많이 사용되어지고 있다³⁻¹⁰⁾. 발수가공제는 일반적으로 열을 이용하여 섬유 표면에 경화하여 도입되는데^{8,11)} 이는 양면에 발수성이 부여되어 스포츠레저용 직물의 경우 착용 중 피부와 접촉하는 부위에서의 불필요한 발수성으로 인해 땀 흡수 저하, 알러지 발생 우려 등 쾌적성 저하 요인이 될

수 있다.

섬유 제품의 일면에만 기능성이 나타나도록 하는 편면 발수가공 방법으로는 상하 중 하나의 롤러에만 발수제를 묻혀 섬유제품의 일면에만 가공을 하는 것과 분사기로 발수제를 섬유제품의 일면에 도포하는 것 등이 있다. 하지만 일면에 처리된 발수제가 반대 면으로 침투하거나 균일한 발수처리가 되지 않는 등의 문제점이 있고 발수제의 농도증가 및 증점제를 사용하여 점도를 증가시켜야 하기 때문에 발수처리의 균일성 및 내구성 있는 편면발수가공이 어렵다. 사용기체에 따라 다양한 성질을 부여할 수 있는 유용한 표면처리법인 플라즈마 처리를 이용한 연구도 진행되었지만 진공과 사용기체의 농축 등이 필요하므로 비용이 많이 드는 단점을 가진다^{12,13)}.

열에너지가 아닌 특정 영역의 전자기 스펙트럼을 이용하여 반응물을 경화하는 조사경화 중에서 자외선경화가 다양한 산업분야에서 활발히 이용되고 있다. 자외선은 가시광선보다 짧은 파장을 가진 전자기파로 광경화성 단량체를 중합 및 가교화

[†]Corresponding author. Tel.: +82-54-478-7715; Fax.: +82-54-478-7710; e-mail: jh.jang@kumoh.ac.kr

시킬 수 있을 뿐만 아니라 조사표면 유기물의 분자결합을 절단하고 산화시킬 수 있고 자외선 중 UV-C영역(200-280nm)이 섬유고분자의 공유결합(예 아미드, 에스테르 결합 등)을 파괴할 수 있는 충분한 에너지를 가지면서 내부 구조에 큰 영향을 주지 않기 때문에 최근 새로운 섬유고분자의 표면처리 기술로서 고려되어지고 있다¹⁴⁻²³. 자외선/오존에 의한 표면처리는 자외선과 자외선 조사 시 발생한 오존에 의해 고분자 주쇄를 절단시키고 표면산화를 일으켜 페놀성 히드록시기, 카르복시기 등 음이온성기가 도입되어 액체에 의한 젖음성 등 친수성과 고에너지 표면에 대한 부착성 등을 향상시킬 수 있어 이를 이용한 편면발수가공법도 연구되었다²²⁻²⁴. 본 연구에서는 자외선경화가 가능한 불소계 발수제와 물에 용해되는 광개시제가 첨가된 수용액을 PET직물에 패딩하고 자외선으로 경화하여 양면 모두 발수성을 부여된 섬유를 자외선 조사처리를 통해 표면개질하여 표면친수성을 증가시키고 자외선 조사에너지를 달리하여 양면의 발수성을 조절하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

실험에 사용된 PET 직물(57g/m²)을 각각 20cm×20cm로 잘라 사용하였고 발수가공제는 니카 코리아에서 시판중인 제품 (KF-1200)을 제공받아 사용하였고 광개시제는 수용성 광개시제인 4-Benzoylbenzoic acid (BBA)를 Aldrich에서 구입하여 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 가공제 부여 및 경화

가공제와 광개시제 등으로 제조된 가공제액에 직물을 침지하고 실험용 롤러로 압착하여 패딩비

를 80%로 고정하였다. 그 후 80W/cm²의 출력을 갖는 경화처리용 램프(D형)이 장착된 연속식 자외선 조사기로 조사에너지를 0.85J/cm²으로 고정하여 자외선조사에 의해 경화하였다. 처리된 직물은 수회 수세하여 건조하였다.

2.2.2 자외선/오존에 의한 표면개질

자외선 경화처리가 된 PET 직물의 한 면을 24W/cm²의 출력을 갖는 자외선 조사기(UVO-cleaner, Jelight)에 표면처리용 램프(H형)을 사용하여 자외선 조사에너지를 달리하여 처리하였다. 자외선 조사에 의한 표면처리는 조사면의 PET 직물의 고분자 주쇄를 절단하고 산화시켜 표면친수성을 증가시키기 때문에 표면구조를 개질시키는 목적으로 사용되었다.

2.2.3 발수성 평가

가공된 직물의 발수도 판정에는 AATCC spray test를 사용하였다. 발수도 판정에는 처리된 시료를 시험 장치에 고정시키고 일정거리에서 노즐을 통해 250mL의 증류수를 뿌린 후 표준등급과 비교하여 판정하였다. Table 1은 발수도 판정에 사용되는 표준등급의 표현이다.

2.2.4 세탁내구성 평가

세탁내구성은 KS K 0432에 의해 실시되었다. 1회 세탁은 10L통에 30°C의 물을 7.6L를 넣고 20g의 의류용 세제를 용해시킨 후 시료를 넣고 5분간 손세탁을 하여 2분 동안 2회 행군 후 건조시켰다. 상기 세탁을 반복하여 부여된 기능성의 세탁에 대한 내구성을 평가하였다.

2.2.5 ATR, ESCA, FE-SEM 분석

ATR 분석은 자외선 경화 및 표면개질 후 직물 표면의 관능기 변화를 확인하기 위해서 FT-IR spectrometer(300E, JASCO)를 사용하여 측정하였다. 미처리, 자외선 경화 및 표면개질된 직물 표면의 원소조성은 Electron spectroscopy(Quanter)

Table 1. Standard spray test ratings

Rating	Description
ISO 5	no sticking or wetting of upper surface
ISO 4	slight random sticking or wetting of upper surface
ISO 3	wetting of upper surface at spray point
ISO 2	partial wetting of whole of upper surface
ISO 1	complete wetting of whole of upper surface
ISO 0	complete wetting of whole upper and lower surface

SXM, ULVAC-PHD)를 사용하였고 표면개질에 따른 불소 및 산소함량의 변화를 조사하였다. 주사전자현미경(FE_SEM, JEOL 6500F)으로 가공된 표면의 미세구조 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 자외선 경화된 직물의 편면 발수성

3.1.1 광개시제 농도의 영향

Fig. 1에서 발수제 농도 8 %owb (on the weight of bath)로 고정 후 광개시제 농도를 변화하여 발수성에 대한 영향을 확인하였다. 광개시제를 첨가하지 않은 PET는 양면 모두 3등급이었으나 BBA 1%owm (on the weigh of monomer) 첨가 후 양면 모두 5등급의 발수성을 가졌다. 이는 발수제가 광개시

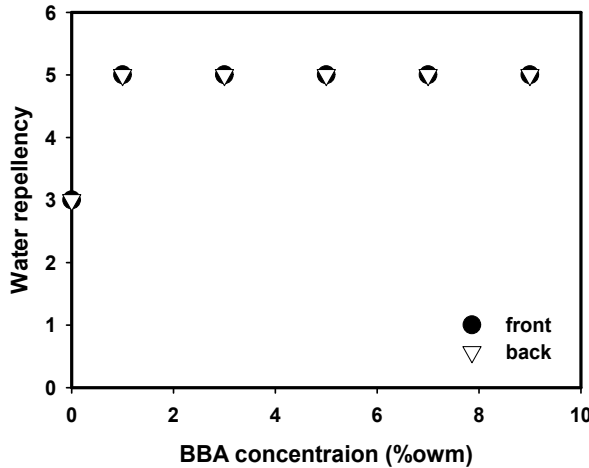


Fig. 1. Effect of BBA concentration on water repellency rating.

제가 없어도 자외선 경화가 가능하고 소량의 광개시제를 첨가하여도 발수성 향상 효과가 큰 것으로 보인다. 또한 직물의 한면에만 자외선을 조사하였음에도 양면 모두 발수성을 보이는 이유는 수용성 광개시제를 첨가한 가공액의 점도가 매우 낮고 가공액 내 광개시제가 고루 분포되어 반사된 자외선에 의해 생성된 라디칼의 이동이 빠르게 이루어졌기 때문이라고 생각되어진다. 따라서 최적의 BBA 농도는 1 %owm라고 판단하였다.

3.1.2 발수제 농도의 영향

Fig. 2는 광개시제인 BBA농도 1 %owm로 고정 후 발수제 농도를 변화하여 발수성을 측정한 결과이다. 발수제 농도가 증가함에 따라 발수성도 증가하는 경향을 보이고 6 %owb 이상에서 모두 5등급의 발수성을 가졌다. 따라서 발수제 농도는 6%

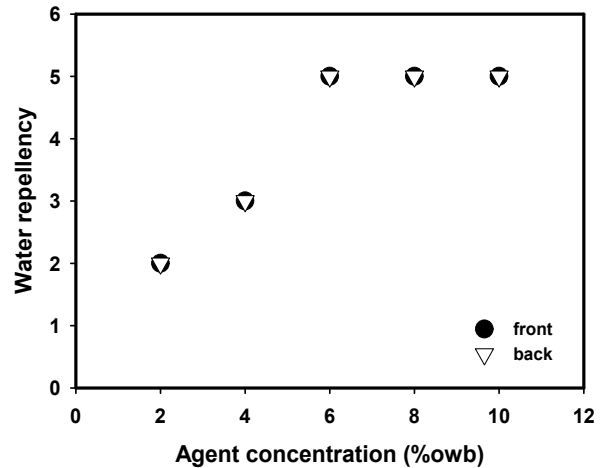


Fig. 2. Effect of agent concentration on water repellency rating.

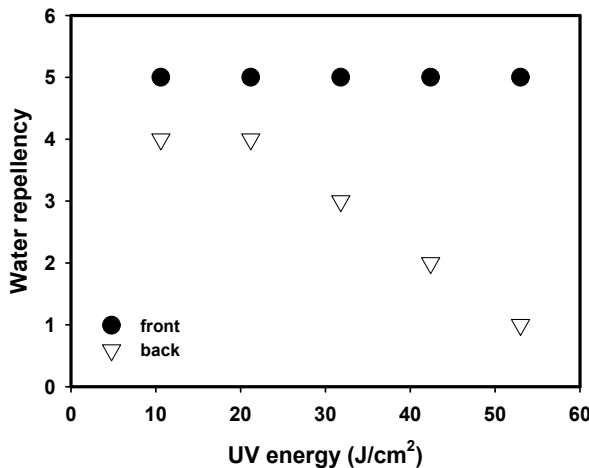


Fig. 3. Effect of UV energy on water repellency rating.

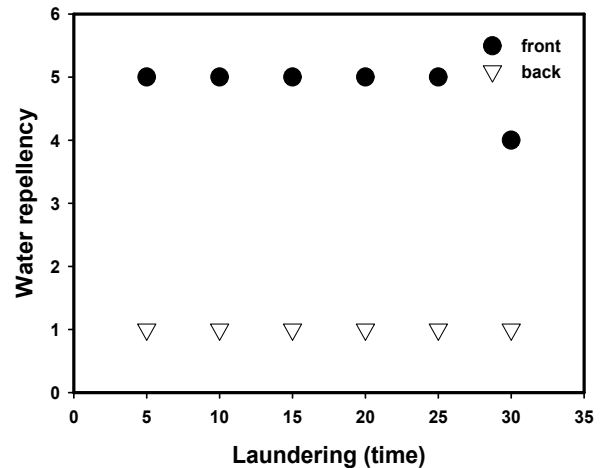


Fig. 4. Effect of laundering cycles on water repellency rating.

owb가 적합하다고 판단하였다.

3.1.3 자외선 조사 에너지의 영향

자외선 경화 조성의 최적 조건인 BBA 1 %owm, 발수제 6 %owb를 사용하여 양면 모두 5등급인 직물에 한 면에만 자외선 에너지를 달리하여 양면의 발수성의 차이를 알아보았다. Fig. 3에서 자외선 조사에너지가 증가 할수록 양면의 발수 차이가 증가하고 조사에너지가 53J/cm²일 때 앞면 5등급 뒷면 1등급으로 양면의 발수성이 4등급의 차이를 보였다.

양면의 발수성 차이는 자외선 조사 시 직물 표면에 도입된 불소화합물의 결합이 자외선에 파괴되어 발수성이 저하되고 PET직물의 방향족 에스테르기가 자외선을 흡수하여 주쇄 절단이 일어나고 라디칼이 발생하여 탈카르복시화와 산화 반응이 일어나 페놀성 히드록시기, 카르복시기 등 음이온성기가 도입되어 액체에 의한 젖음성이 향상되는 것으로 사료된다.

자외선 조사처리를 통해 발수성이 부여된 PET 섬유 표면의 표면을 산화시켜 친수성기를 도입하였고 자외선 조사에너지를 달리하여 발수성 차이를 조절할 수 있다.

3.2 가공된 직물의 세탁내구성 평가

최적의 조건인 BBA 1 %owm, 발수제 6 %owb를 사용하여 자외선 경화하고 53J/cm²의 자외선 조사 에너지로 표면개질하여 양 면의 발수 차이가 4등급이 나는 직물을 30회까지 세탁내구성을 측정하였다.

25회 세탁 후 전면 5등급 후면 1등급으로 발수성 변화가 없었고 30회 세탁 후 전면 4등급 후면

1등급으로 80%의 발수성을 유지하여 우수한 세탁 내구성을 가지고 있음을 확인하였다(Fig. 4).

3.3 가공된 직물의 표면변화 분석

미처리 PET 직물과 자외선 경화된 PET 직물, 자외선 경화 후 표면개질한 PET 직물을 ATR과 ESCA, FE-SEM으로 분석하여 표면의 변화와 가공제의 코팅상태를 비교하였다.

PET의 광산화는 방향족 에스테르기가 315nm이하의 자외선을 흡수하여 주쇄 절단이 일어나고 라디칼이 발생하여 탈카르복시화와 산화반응이 일어나게 된다. C-C, C-O와 C-H 결합은 약 340nm 이하의 자외선에 의해 절단되고 공기 중 산소에 의해 발생한 오존은 254nm의 자외선을 흡수하여 일중항 산소를 발생시키기 때문에 자외선과 오존에 의해 PET 분자의 절단과 산화가 일어나 자외선 조사에 의한 표면처리가 가능하다¹⁸⁾.

Fig. 5와 6은 미처리 PET 직물과 자외선 경화된 PET 직물, 자외선 경화 후 표면개질한 PET 직물의 ATR 스펙트럼과 차감 스펙트럼이다. 자외선 경화에 의해 619cm⁻¹에 위치하는 C-F 진동이 증가하고 1710cm⁻¹의 C=O 신축진동의 증가로 발수제의 불소와 카르복시기가 PET직물에 도입되었음을 알 수 있다. 자외선 경화 후 표면개질에 의해 1714, 1087cm⁻¹에서 C=O와 O-C-C의 신축진동이 증가하고 619cm⁻¹에 위치하는 C-F 진동이 감소함을 보이는데 이는 PET 직물의 표면이 자외선에 의해 광분해되어 직물의 불소화합물의 결합이 파괴되고 오존에 의한 산화에 의해 히드록시기, 카르복시기 등이 도입된 것을 알 수 있다.

Fig. 7과 Table 2는 미처리 PET직물과 자외선 경

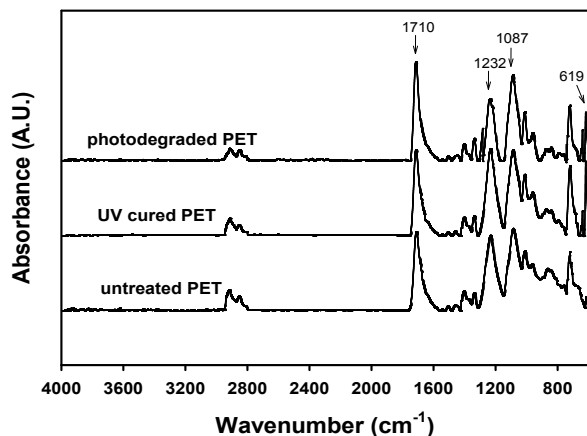


Fig. 5. ATR spectra of untreated, UV cured, and photodegraded PET fabrics.

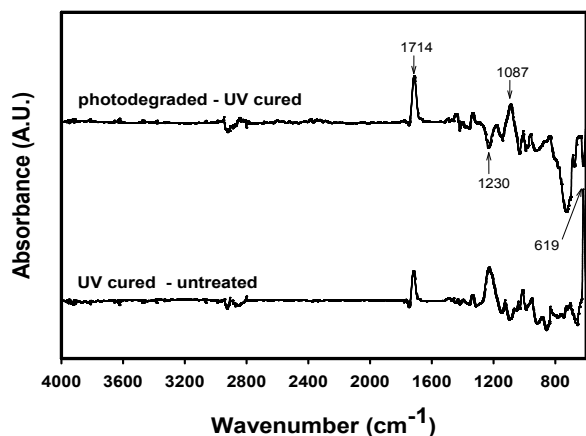


Fig. 6. Subtracted ATR spectra of untreated, UV cured, and photodegraded PET fabrics.

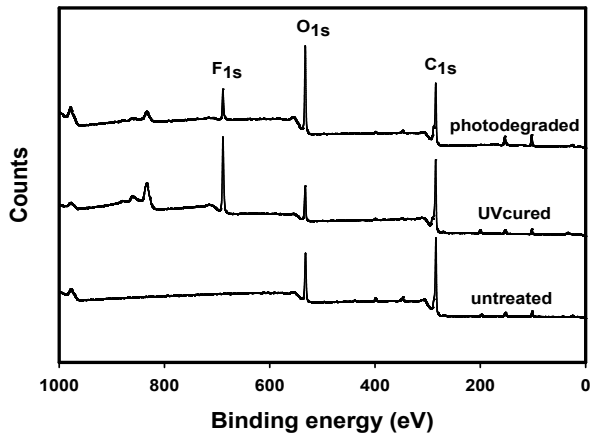


Fig. 7. ESCA spectra of untreated, UV cured, and photodegraded PET fabrics.

화된 PET 직물, 자외선 경화 후 표면개질한 PET 직물을 ESCA분석 한 결과이다. 자외선 경화된 직물은 미처리 직물보다 O_{1s}/C_{1s}와 F_{1s}/C_{1s}가 증가함을 알 수 있는데 이는 발수제에 함유된 카르복시기와 불소화합물에 의해 산소와 불소의 함량이 증가하였다고 생각된다. 자외선 경화 후 표면개질한 직물의 표면에서는 페놀성 히드록시기, 카르복시기 등 음이온성기가 도입되어 산화반응이 일어나 O_{1s}/C_{1s}가 증가하였고 자외선에 의해 불소화합물의 절단이 일어나 F_{1s}/C_{1s}가 감소하였다고 사료된다.

Fig. 8은 주사전자현미경을 이용하여 처리된 직물의 표면을 관찰한 결과로서 미처리 PET직물의 표면(a)에 비해 자외선에 의해 경화된 PET직물 표면(b)에는 불소계 단량체가 도입되어 있음을 확인할 수 있다.

4. 결 론

자외선 경화가 가능한 불소계 발수제와 물에 용해되는 광개시제가 첨가된 가공제액을 UV경화하여 PET 직물의 양면 모두 발수성을 부여한 후 자외선 조사로 표면개질하여 표면친수성을 증가시켜 편면 발수가공을 도입하였다. PET 직물은 BBA 1 %owm, 발수제 6 %owb에서 발수성 5등급으로

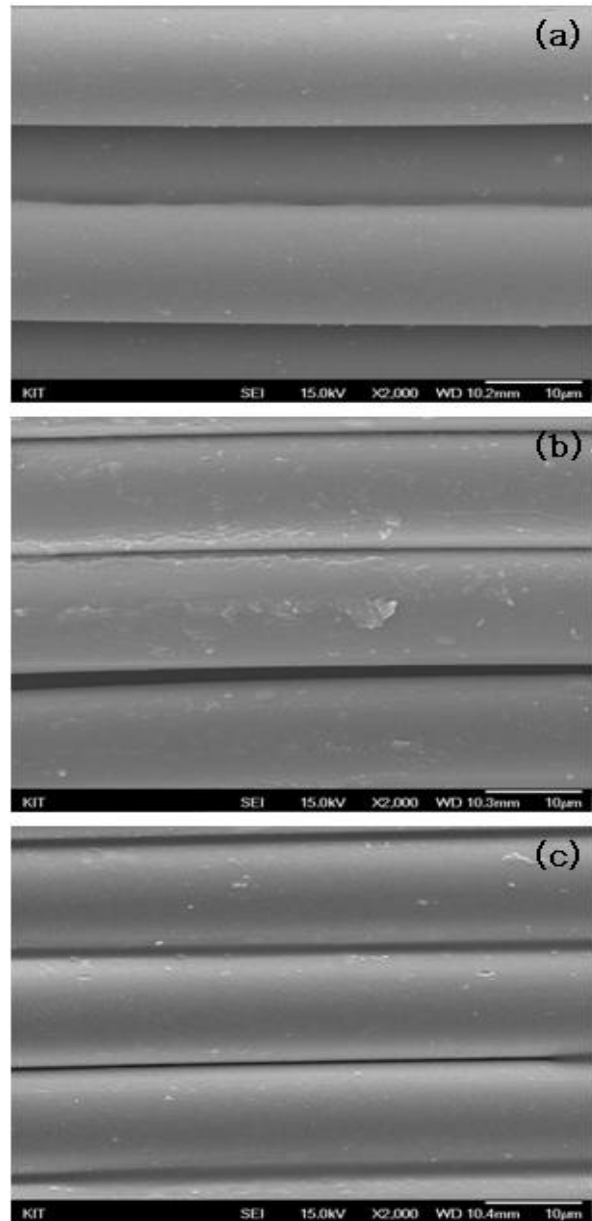


Fig. 8. SEM photographs of (a) untreated, (b) UV cured, and (c) photodegraded PET fabrics.

최적 자외선 경화조성 조건임을 확인하였다. 표면개질을 위해 경화된 표면에 대한 자외선 조사에너지가 증가함에 따라 양면의 발수성의 차이가 증가

Table 2. ESCA analysis of untreated, UV cured, photodegraded(53J/cm²) PET fabrics

	C _{1s} (%)	O _{1s} (%)	F _{1s} (%)	O _{1s} /C _{1s} (%)	F _{1s} /C _{1s} (%)
Untreated	79.1	20.8	0.1	26.3	0.1
UV-cured	66.5	20.9	12.6	31.4	18.9
Photodegraded	60.6	31.1	8.3	51.3	13.7

하였고 자외선 조사에너지 53J/cm²에서 최대 4등급의 발수도 차이를 보였고, 30회 세탁 시 약 80% 이상의 기능성을 유지하여 우수한 세탁내구성을 유지하였다. 또한 ATR과 ESCA분석을 통해 자외선 경화한 직물 표면은 불소화합물의 도입으로 인한 불소함량이 증가하였고, 가공 후 표면개질한 경우 산화에 따른 친수성기의 도입으로 인한 산소함량의 증가와 불소함량의 감소하였다. 직물표면의 전자현미경 사진을 통해 자외선 경화 처리에 의해 직물에 가공제가 도입되었음을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부(MEST)와 한국연구재단(NRF)의 지역혁신인력양성사업(I00084)으로 수행된 연구결과입니다.

참고문헌

1. C. W. Nam, Y. C. Park, H. J. Lee, and S. K. Song, The Recent Development Trend of Textile Finishing Agent and Technology, *Fiber Technol. Ind.*, **7**(3), 273-291(2003).
2. K. Hong and S. Hong, The Measurement and Application of Clothing Comfort, *Fiber Technol. Ind.*, **2**(4), 451-469(1998).
3. G. Y. Moon, Fiber Wetting and Water Repellent Finish, *J. Korean Fiber Soc.*, **7**(2), 99-106(1970).
4. E. Kissa, "Fluorinated Surfactants and Repellents", Marcel Dekker Inc., N.Y., pp.516-551, 2001.
5. D. Heywood, "Textile Finishing", Society of Dyers and Colourists, Bradford, pp.176-210, 2003.
6. F. Audenaert, H. Lens, D. Rolly, and P. V. Elst, Fluorochemical Textile Repellent-Synthesis and Application, *J. Text. Inst.*, **90**, 76-94(1999).
7. E. G. Shafrin and W. A. Zisman, Constitutive Relations in the Wetting of Low Energy Surfaces and the Theory of the Retraction Method of Preparing Monolayers, *J. Phys. Chem.*, **64**, 519-524(1960).
8. G. Cho and J. Choi, Effect of Water- and Oil-Repellent Finish on Barrier Properties of Nonwoven Fabrics, *J. Korean Soc. Clothing Textiles*, **17**(4), 577-586(1993).
9. D. W. Tyner, Evaluation of Repellent Finishes Applied by Atmospheric Plasma, Master Thesis, NC State University, 2007.
10. H. Miao, F. Bao, L. Cheng, and W. Shi, Cotton Fabric Modification for Imparting High Water and Oil Repellency using Perfluoroalkyl Phosphate Acrylate graft-induced Grafting, *Radiation Physics and Chemistry*, **17**, 786-790(2010).
11. H. J. Ha and J. S. Lee, The Effect of Water- and Oil Repellent Finishes on the Surface Characteristics of Polyester Fabrics, *J. Korean Home Economics Association*, **35**(3), 275-286(1997).
12. S. Park, J. Kim, I. Kwon, B. Song, J. Kim, T. Baek, J. Jeong, G. Koo, J. Choi, S. Park, Korea Pat. 100902119(2009).
13. R. Davis, A. Shafei, and P. Hauser, Use of Atmospheric Pressure Plasma to Confer Durable Water Repellent Functionality and Antimicrobial Functionality on Cotton/polyester Blend, *Surface & Coatings Technology*, **205**, 4791-4797(2011).
14. S. P. Pappas, "UV Curing: Science and Technology", Technology Marketing Corporation, Stanford, 1985.
15. P. K. T. Oldring, "Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints", Vol. I-IV, SITA Technology, London, 1991.
16. J. P. Fouassier and J. F. Rabek, "Radiation Curing in Polymer Science and Technology", Vol. I-IV, Elsevier Science Publisher, London, 1993.
17. C. Roffey, "Photogeneration of Reactive Species for UV Curing", John Wiley & Sons, Chichester, 1997.
18. D. C. Nechers and W. Jager, "Photoinitiation for Polymerization: UV & EB at the Millenium", SITA Technology, London, 1991.
19. M. Ueda and S. Tokino, Physicochemical Modifications of Fibres and Their Effect on Coloration and Finishing, *Rev. Prog. Color.*, **26**, 9-19(1996).
20. H. Hong, S. Lee, T. Kim, M. Chung, and C. Choi, Surface Modification of the Polyethyleneimide Layer on Silicone Oxide Film via UV Radiation, *Applied Surface Science*, **255**, 6103-6106(2009).
21. E. Kim and J. Jang, Surface Modification of Meta-aramid Films by UV/ozone Irradiation, *Fibers and Polymers*, **11**(5), 677-682(2010).

22. J. Jang, S. I. Eom, and Y. H. Kim, Continuous Surface Modification of PET Film via UV Irradiation: Effect of Spectral Irradiance, *J. Korean Fiber Soc.*, **39**(1), 100-107(2002).
23. J. Jang, M. J. Kim, and Y. J. Jeong, Cationic Dyeable Treatment of PET and PTT Fabrics by Continuous UV/O₃ Irradiation, *J. Korean Fiber Soc.*, **40**(5), 423-430(2003).
24. Y. K. Jeong, Y. Jeong, and J. Jang, Preferential Face Coating of Knitted PET Fabrics via UV Curing for Water- and Oil-repellent Finish, *Textile Coloration and Finishing*, **17**(6), 27-35(2005).