

<연구논문(학술)>

발수가공 시 전자빔 조사가 화학재생 폴리에스터 직물의 발수효과와 내세탁성에 미치는 영향

이선영 · 손한글 · 임성찬 · 이형달¹ · 이승구[†]

충남대학교 유기소재 섬유시스템공학과, ¹(주)니카코리아

Effects of E-beam Irradiation on the Water-repellency and Washing Durability of the Water-repellent Finished Chemically-recycled PET(CR-PET) Fabrics

Sun Young Lee, Han Guel Sohn, Sung Chan Lim, Hyoung Dal Lee¹ and Seung Goo Lee[†]

Department of Advanced Organic Materials and Textile System Engineering, Chungnam National University, Daejeon, Korea
¹Nicca Korea Co. Ltd., Daegu, Korea

(Received: March 5, 2015 / Revised: March 19, 2015 / Accepted: April 2, 2015)

Abstract: The effects of e-beam irradiation on water-repellency and washing durability of water-repellent finished chemically-recycled PET(CR-PET) fabrics were investigated. As results, more doses of e-beam irradiation damaged the fabric surface more severely. It was thought because the high densed energy was formed, where the more e-beam was converged. The contact angle measurement showed that as the dose of e-beam irradiation increased, water wettability of the CR-PET fabric increased slightly. It was thought to be due that the surface etching by e-beam irradiation let water droplet permeate into the fabric surface better. The concentration of the water-repellent finishing agent was more important factor than curing temperature as finishing parameter. It was considered because the water-repellent finishing agent used in this study got to cure sufficiently at low temperature. Consequently, e-beam irradiation improved the washing durability of water-repellent finishing on the CR-PET fabrics.

Keywords: chemically-recycled PET(CR-PET), contact angle, e-beam irradiation, water-repellency, washing durability

1. 서 론

최근 사회적으로 환경을 생각하는 의식이 증대되어 친환경 재생섬유 제조 가공 기술이 중요하게 되었다. 특히 폐 PET병을 회수하여 원료 수준이나 올리고머 수준까지 해중합하여 순도를 높이고, 에너지 소비량 및 제조비용을 낮추는 폴리에스터의 화학재생 기술이 활발히 연구되고 있다¹⁾.

섬유의 구조나 성질의 개질을 위해 물리 화학적 개질이 이루어지고 있는데 이 중에서 전자빔 조사 가공이 주목받고 있다. 이는 인화성 오염물질인 용제를 사용하지 않으며, 용매 기반의 기술에 비해 에너지 소비

효율, 온실가스 방출면에서도 우수하기 때문이다²⁾. 전자빔 조사는 단량체와 올리고머의 중합과 가교, 고분자의 가교, 개질, 그래프팅과 분해 등에 이용되고 있으며, 매우 빠르고 깨끗하고 정확하게 제어될 수 있다. 또한 가공 공정에서 실질적으로 폐기물이 없고 심각한 환경적인 위험이 없다. 전자빔은 전자의 경로를 따라 이온, 라디칼과 여기된 분자들을 발생시킨다. 고분자 물질과 고에너지 전자의 상호작용의 과정은 이온화, 여기, 전자획득 세 가지 주된 반응으로 진행될 수 있다³⁾. 전자빔에 의한 화학적 과정은 단량체와 올리고머의 중합과 가교, 고분자의 가교, 개질, 그래프팅과 분해가 전자에 의해 개시적으로 형성된 다른 반응물에 의해 도입된다. 이러한 전자빔 조사과정은 실질적으로 폐기물이 없고 심각한 환경적 위험이 없다^{4,7)}.

발수 가공은 섬유제품에 실리콘계나 불소계의 발수

[†]Corresponding author: Seung Goo Lee (lsgoo@cnu.ac.kr)
© 2015 The Korean Society of Dyers and Finishers.
All rights reserved. TCF 27-2/2015-6/119-125

제를 코팅하여 소수화하는 것으로 코팅된 발수제에 의하여 물방울은 차단되어 물방울이 섬유 내부로는 침투하지 못하고 표면에서 떨어지게 된다. 이러한 발수가공은 습윤에 대한 저항성과 오염을 방지할 수 있는 효과도 있다. 발수성 평가 및 표면특성 연구에는 주로 접촉각 측정이 이용되어 왔다⁸⁻¹⁴⁾. 그런데 아직까지 폴리에스터직물의 전자빔 조사에 의한 전처리하였을 때 발수가공에 대해 미치는 영향을 규명한 연구는 거의 이루어지지 않고 있다.

따라서 본 연구에서는 화학재생 폴리에스터직물을 이용하여 전자빔 조사 전처리 후 발수가공하여 직물의 발수 특성을 접촉각 측정과 스프레이 시험법에 의해 평가하고, 발수제의 내구성을 세탁 시험을 통해 평가하여 발수가공에 대한 전자빔 조사 전처리 효과를 고찰하고자 하였다.

2. 실험

2.1 시료

본 실험에서 사용된 직물은 화학재생 폴리에스터직물로 (주)휴비스에서 제공받았다. 초음파 세척기에서 증류수로 액비 30:1로, 온도 60℃에서, 시간 30분간 직물을 정련하고 행구어 자연건조하였다. Table 1에 직물의 특성을 나타내었다.

발수제로는 불소계 저온 발수제 KF Guard-1100(주)니카코리아를 이용하여 농도 0.2, 0.6, 1.0wt%의 발수제 용액을 제조하여 이를 발수가공에 이용하였다.

2.2 표면개질

전자빔 조사는 전자가속기(ELB-4, EB-Tech Co. Ltd., Daejeon, Korea)를 사용하여 공기 중에서 처리하였다.

최대 가속에너지는 1.0MeV, 전류 1.8mA, 속도 10m/

Table 1. Characteristics of chemically-recycled PET fabric

Fiber	Chemically-recycled PET
Weave	Plain
Fineness(d)	2
Yarn count	60×42
Areal weight(g/m ²)	187.6
Thickness(mm)	0.19

min, 조사량 5, 10, 30, 50, 100, 200, 300kGy로 조사하였다.

2.3 발수가공

발수가공은 Figure 1에 나타난 바와 같이 Pad-Dry-Cure 방식을 사용하였다. 25×25cm로 자른 시료 직물을 1장씩 0.2, 0.6, 1.0wt%의 발수제 용액에 2분간 침지시킨 후 wet pick-up율이 80wt%가 되도록 망글기를 이용하여 균일한 압력을 가하였다. 건조를 위해 텐터에서 80℃, 5분간 처리한 후 100, 130, 160℃에서 1분간 큐어링 하였다. Wet pick-up율은 다음 식(1)과 같이 계산하였다.

$$wet\ pick-up\ ratio = \frac{W - W_0}{W_0} \times 100(\%) \dots\dots\dots (1)$$

Where, W_0 : weight of the fabric before padding(g)

W : weight of the fabric after padding(g)

2.4 분석

표면형태 : 발수가공 처리에 따른 직물의 표면 변화와 전자빔 조사량에 따른 직물 표면 변화를 알아보기 위해 주사전자현미경(SEM, S 4700, HITACHI)을 사용하였다. 직물은 60초간 백금 코팅 후 50배, 1,000배, 5,000배로 확대하여 관찰하였다.

화학조성 : XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy, Multi Lab 2000)를 사용하여 10⁻⁹ torr의 고진공 하에서 직물 표면의 화학 조성 변화를 측정하였다.

내세탁성 : 론더오미터(Laundry-O-Meter)를 이용하여 특정 농도의 가정 세탁용 알칼리성 세제용액에 직경 5mm의 스테인리스 구슬 20개를 각각 넣고, 5×5cm²

Table 2. Conditions of e-beam irradiation of chemically-recycled PET fabric

Conditions	Variables
Max. accelerating energy(MeV)	1.0
Electric current(mA)	1.8
Speed(m/min)	10
Dose(kGy)	5, 10, 30, 50, 100, 200, 300

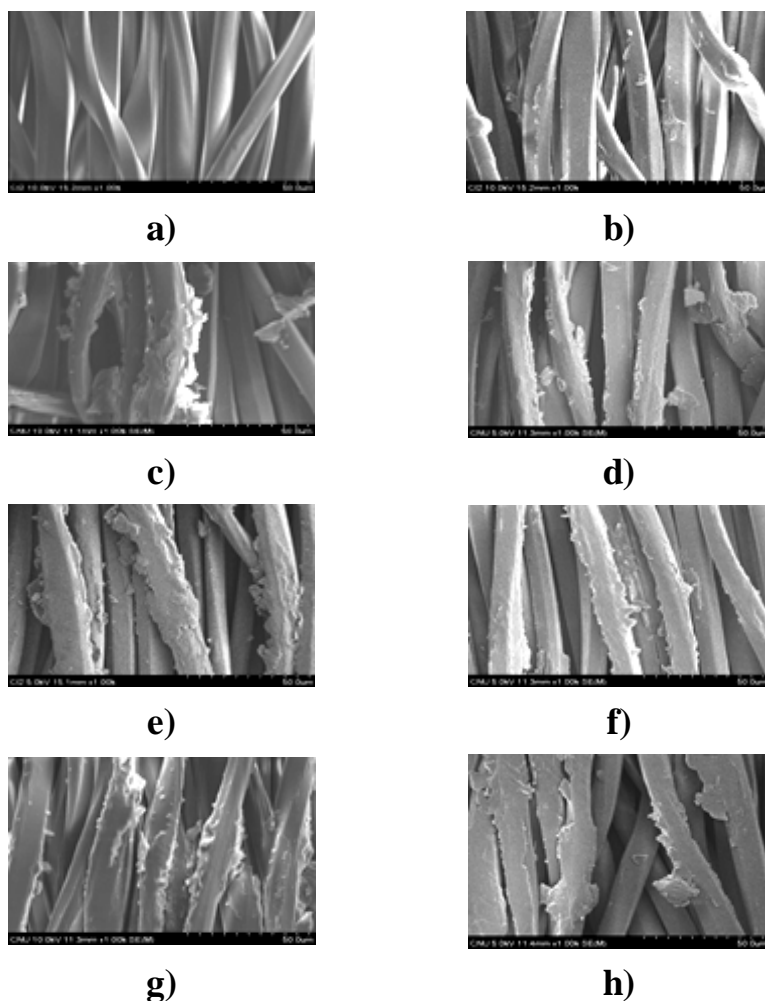


Figure 1. Morphology of the e-beam irradiated CR-PET fabric according to dose of e-beam irradiation(X1,000).
 a) Untreated, b) 5kGy, c) 10kGy, d) 30kGy, e) 50kGy, f) 100kGy, g) 200kGy, h) 300kGy.

직물을 넣어 세탁하였다. 세제 농도 0.005, 0.01, 0.05, 0.1wt%, 세탁 온도 40℃, 세탁 시간 30분, 세탁 횟수 10회, 20회, 30회, 40회, 50회 세탁실험을 실시하였다.

발수도 : 발수도는 AATCC 22 스프레이 시험법에 의해 Table 3에 제시된 바에 준하여 직물의 발수도 등급을 평가하였다.

발수성 : 접촉각은 Contact angle meter(Drop Shape Analysis DSA 100, Kruss)를 이용하여 Sessile drop fitting법으로 측정하였다. 증류수 5 μ l를 직물의 표면에 점적하여 1,000~1,020 프레임 내에서의 접촉각을 5회 측정하여 이를 평균하였다.

Table 3. 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

3. 결과 및 고찰

3.1 전자빔 조사량에 따른 화학재생 폴리에스터직물의 표면 형태 변화

전자빔 조사량을 달리하여 조사된 화학재생 폴리에스터직물의 표면 형태 변화를 SEM을 이용하여 살펴보고, 그 결과를 Figure 1에 제시하였다. 화학재생 폴리에스터는 전자빔 조사에 의해 직물 표면이 다소 손상되어 균열과 요철이 군데군데 발생되었으며, 조사량이 많아지면서 표면의 손상도가 더 심화되는 경향을 관찰할 수 있었다. 이러한 결과는 전자빔이 수렴되는 위치에서 고밀도의 에너지가 더 많이 집중 되어 시료 표면의 용융이 더 심화되기 때문인 것으로 생각된다.

3.2 전자빔 조사량에 따른 화학재생 폴리에스터직물의 표면 화학 조성 변화

전자빔 조사를 통해 표면개질된 화학재생 폴리에스터직물 표면의 화학조성 변화를 살펴보기 위하여 XPS를 이용하여 분석을 실시하였으며, 그 결과를 Figure 2에 나타내었다. 분석 결과 직물에 조사량 10kGy, 30kGy로 전자빔 조사되었을 때, O_{1s}/C_{1s} 는 급격하게 증가하다가 그 이상의 50kGy, 100kGy에서는 O_{1s}/C_{1s} 의 변화가 거의 없는 것으로 나타났다. 이는 본 실험이 진공상태가 아닌 대기 중에서 조사가 이루어졌으므로, 직물 표면에서 공기 중의 산소가 자유 라디칼과 반응하여 산화 분해(oxidative degradation)가 일어나므로 O_{1s}/C_{1s} 가 증가한 것으로 생각된다.

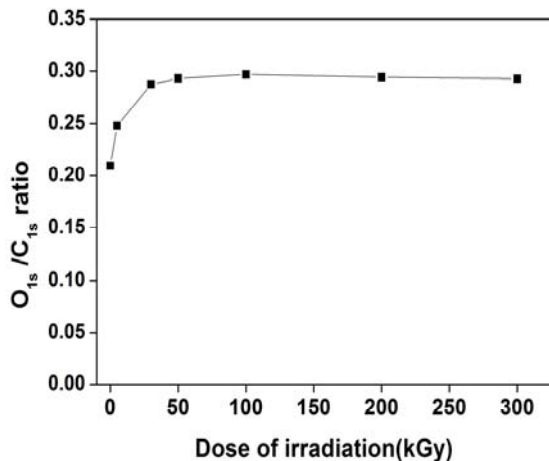


Figure 2. O_{1s}/C_{1s} ratio in the surface of the CR-PET fabrics with dose of e-beam irradiation.

3.3 전자빔 조사량에 따른 전자빔 조사 재생 폴리에스터직물의 물 접촉각 변화

전자빔 조사량에 따른 직물의 발수도 차이를 살펴보기 위해 조사량이 달리 조사된 화학재생 폴리에스터직물에 대해 물 접촉각을 측정하였으며, 그 결과를 Figure 3에 나타내었다. 전자빔 조사된 화학재생 폴리에스터직물에서의 물 접촉각을 보면, 전자빔 조사량이 증가하면서 접촉각은 서서히 감소되는 것으로 나타났다. 이는 조사량 증가에 따라 직물 표면에 에칭이 더 많이 발생되어 물이 직물에 침투, 흡수되기 좀 더 용이해지는 구조로 개질되었기 때문인 것으로 생각된다.

전자빔 조사량 증가에 따른 화학재생 폴리에스터직물의 발수도를 검토하기 위해 조사량을 달리하여 처리된 직물의 발수도 등급을 스프레이 시험법을 이용하여 측정하였다. 그 결과 조사량에 상관없이 모두 5등급으로 나타나 매우 우수한 발수성을 나타내었다. 또한 전자빔 조사 직물에 대한 물의 접촉각도 전자빔 조사량의 증가에 따라 유의한 차이는 나타나지 않았다.

전자빔 조사된 화학재생 폴리에스터직물을 이용하여 최적의 발수가공조건(발수제 농도 1.0wt%, 큐어링 온도 130℃)으로 처리하였을 때도 발수가공 전·후의 접촉각은 변화가 없는 것으로 나타났다.

3.4 발수가공 조건에 따른 전자빔 조사 화학재생 폴리에스터직물의 발수도

발수제의 농도 증가에 따라 발수가공된 직물의 발수성을 살펴보기 위하여 전자빔 조사된 화학재생 폴리에

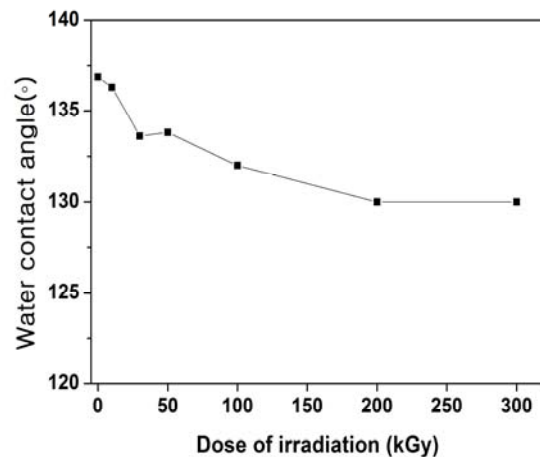


Figure 3. Effect of dose of e-beam irradiation on water contact angle of the CR-PET fabric.

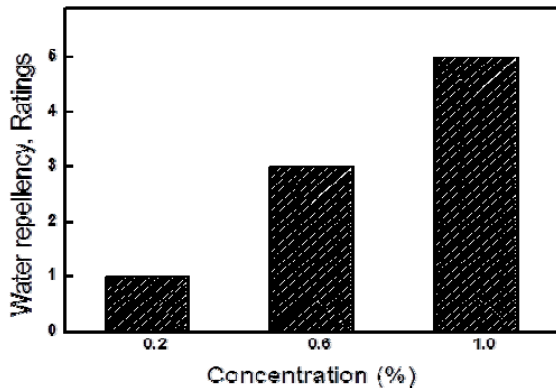


Figure 4. Water repellency rating of the CR-PET fabric with concentration of detergent solution at 130°C of curing.

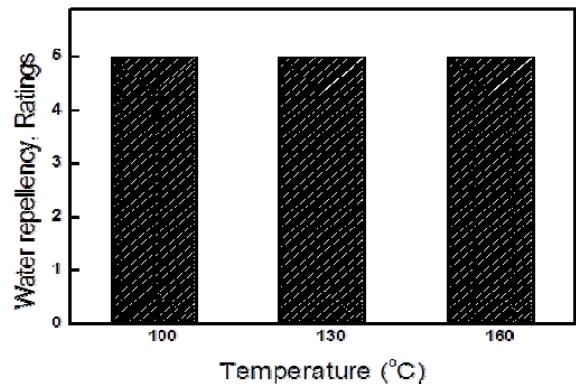


Figure 5. Water repellency rating of the CR-PET fabric with curing temperatures at 1.0wt% of concentration.

스티직물을 이용하여 발수제의 농도에 따라 처리하여 스프레이 시험법에 의해 발수도 등급을 평가하였으며, 그 결과를 Figure 4에 나타내었다. 발수제 처리 시, 농도를 0.2, 0.6, 1.0wt%로 하였을 때 전자빔 조사 직물의 발수도는 각각 1등급, 3등급, 5등급으로 나타났다. 발수제의 농도 증가에 따라 발수도가 증가하는 것으로 나타났으며 농도에 따라 발수도에 대한 유의한 차이를 확인할 수 있다. 발수제 농도 1.0wt%로 처리하는 것이 최적 조건으로 사료된다.

큐어링 온도에 따라 100, 130, 160°C에서 발수제 처리를 하여 직물의 발수도를 측정하였고, 그 결과를 Figure 5에 나타내었다. 이를 보면 발수도는 큐어링 온도에 무관하게 모두 5등급으로 우수하게 나타났다. 이는 사용된 발수제가 저농도 발수제로서 기존 발수제보다 낮은 온도에서도 충분한 경화가 이루어져 높은 발수성을 구현하기 때문으로 생각된다.

따라서 본 연구에서 발수가공 조건 변인으로 큐어링 온도보다는 발수제 농도가 발수도 제어에 영향을 미치

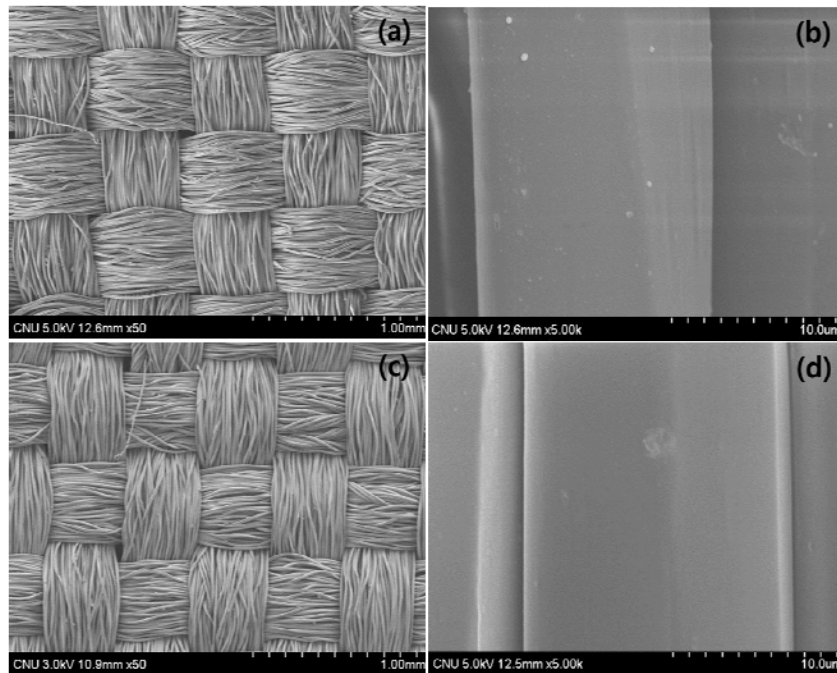


Figure 6. Surface morphology of the CR-PET fabric : (a) Raw, ×50, (b) Raw, ×5,000, (c) Water repellent-treated CR-PET fabric, ×50(treatment conditions: 130°C, 1.0%), (d) Water repellent-treated CR-PET fabric, ×5,000(treatment conditions: 130°C, 1.0%).

는 주요한 파라미터라는 것을 알 수 있다. 발수가공의 최적 조건은 발수제 농도 1.0wt%, 큐어링 온도 130℃ 라고 할 수 있으며, 사용된 발수제는 저온 큐어링에서도 직물에 충분한 발수효과를 부여하는 것으로 나타나 에너지 저감 효과를 볼 수 있는 친환경적인 약제임을 Figure 6에서 확인 할 수 있다.

3.5 전자빔 조사 직물에 처리된 발수제의 내세탁성

발수가공한 후 큐어링이 제대로 이루어지지 않으면 섬유와 발수제 간의 화학결합과 고착이 제대로 이루어지지 않아서 수세 시 약제의 이탈이 심하게 발생된다. 발수제에 대한 세탁 내구성을 살펴보기 위해 발수가공 직물을 세탁한 후 직물의 발수도를 측정하였다. 전자빔 조사된 화학재생 폴리에스터 직물에 대해 발수가공 처리하였고, 세액 농도와 세탁 횟수 등 세탁 조건을 달리하여 세탁 실험을 실시한 후 접촉각 측정에 의해 발수성을 평가하였다.

발수가공된 전자빔 조사 화학재생 폴리에스터 직물을 세액의 농도에 따라 세탁한 후 물의 접촉각을 측정하였고 그 결과를 Figure 7에 제시하였다. 발수제의 세탁내구성을 비교, 평가하기 위해 전자빔 조사량 50kGy로 조사된 직물을 이용하였다.

전자빔 조사 화학재생 폴리에스터 직물의 접촉각은 미조사 직물에서의 접촉각보다 더 높게 나타났다. 이는 전자빔 조사 직물에서는 미조사 직물에서보다 표면 에칭효과로 인해 발수제의 표면 흡착이 더 잘 이루어질 수 있었기 때문인 것으로 생각된다. 전자빔 조사 직물과 미조사 직물 모두 세액의 농도가 증가되면, 접촉각이 감소하는 것으로 나타나 발수성이 다소 감소한 것을 알 수 있다. 전자빔 조사 처리 직물은 미조사 직물보다 세액 농도에 따른 접

촉각의 감소폭은 작게 나타났으므로 발수성에 대한 세액 농도의 의존성이 더 작은 것으로 생각된다.

발수가공된 직물을 이용하여 세탁 횟수에 따라 세탁한 후 접촉각을 측정한 결과를 Figure 8에 제시하였다. 전반적으로 전자빔 조사 직물의 접촉각은 미조사 직물보다 더 높게 나타나 발수성이 더 큰 것으로 나타났다.

미조사 직물의 경우, 세탁 횟수가 증가되면 접촉각이 상대적으로 더 많이 감소하므로 발수성이 다소 감소하는 것을 알 수 있다.

전자빔 조사 직물의 경우, 세탁 횟수에 따른 접촉각의 감소율은 미조사 직물에서보다 더 작게 나타났다. 이로부터 전자빔 조사는 발수가공시 발수제의 세탁견뢰도를 향상시킨다는 것을 확인할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서 화학재생 폴리에스터직물을 이용하여 전자빔 조사 전처리 후 발수가공하여 직물의 발수 특성과 발수제의 내세탁성을 평가하여 발수가공 시 전자빔 조사 전처리의 효과를 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 화학재생 폴리에스터직물을 이용하여 전자빔 조사 시 전자빔 조사량이 많아지면 직물 표면 손상이 더 커지는 것으로 나타났다. 이는 전자빔이 수렴되는 위치에서 고밀도의 에너지가 더 많이 적용되면서 시료 표면의 용융이 심화되기 때문으로 사료된다.
2. 전자빔 조사량에 따른 화학재생 폴리에스터직물의 표면특성을 살펴본 결과 전자빔 조사량이 증가하면서 직물의 접촉각은 다소 감소되는 것으로 나타났는데 이는 조사량 증가에 따라 직물 표면에 에칭이

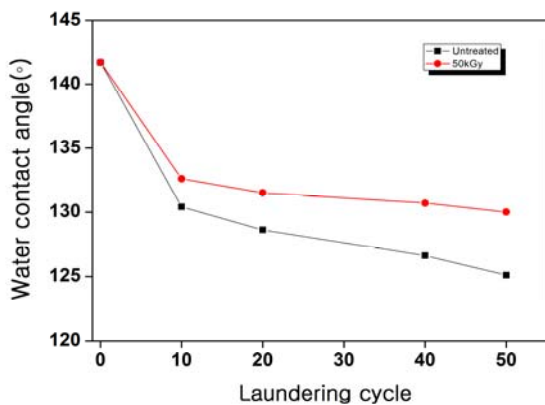


Figure 7. Water contact angle of the CR-PET fabric with concentration of detergent solution(temp. of 40°C).

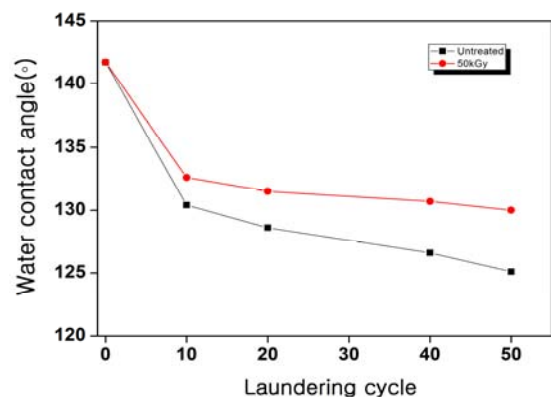


Figure 8. Water contact angle of the CR-PET fabric with the laundering cycles(temp. of 40°C and conc. of 1.0wt%).

- 더 많이 생겨서 물방울이 흡수되기 유리한 구조로 개질되기 때문으로 생각된다.
3. 발수가공 시 발수제의 농도별로 화학재생 폴리에스터 직물의 발수성을 검토한 결과 발수제의 농도 증가에 따라 직물의 발수도 등급이 증가하는 것으로 나타나 농도에 따른 유의한 차이를 확인할 수 있었다. 그런데 큐어링 온도에는 무관하게 발수도는 5등급으로 모두 우수하게 나타났다. 이는 본 연구에 사용된 저온 발수제는 기존 발수제보다 낮은 온도에서도 충분한 경화가 이루어져 좋은 발수성을 나타냈기 때문으로 생각된다.
 4. 세액 농도와 세탁 횟수에 따른 세탁 실험을 실시하여 물의 접촉각을 살펴본 결과, 전자빔 조사 직물에서 접촉각 변화율은 미조사 직물에서보다 더 작은 값으로 나타났다. 이로부터 전자빔 조사는 발수가공시 발수제의 세탁견뢰도를 향상시킨다는 것을 확인할 수 있다.

감사의 글

본 연구는 산업원천기술개발사업(일반과제)의 지원으로 수행된 연구결과임(과제번호 10035180).

References

1. S. Y. Lee, J. S. Won, J. J. Yoo, W. G. Hahm, and S. G. Lee, Physical Properties of Recycled Polyester Yarns According to Recycling Methods, *Textile Coloration and Finishing*, **24**(1), 91(2012).
2. A. J. Berejka, Moving toward Industrial Ecology, Proceedings of the 3rd Annual Green Chemistry and Engineering Conference, Washington DC, Vol.3, p.135, 1999.
3. B. N. Kim, H. S. Lee, and D. H. Han, The Study of Characteristics on Grafting Technique by Electron Beam, *J. Appl. Chem.*, **6**(1), 44(2002).
4. H. R. Vishnanath, K. B. S. S. Rai, and G. Sanjeev, Effect of Electron Beam Irradiation on Physico-chemical Properties of Pullulan, *J. Radio. Nucl. Chem.*, **293**, 431(2012).
5. N. K. Pramanik, R. S. Haldar, Y. K. Bhardwaj, S.

- Sabharwal, U. K. Niyogi, and R. K. Khandal, Modification of Nylon 66 by Electron Beam Irradiation for Improved Properties and Superior Performances, *J. Appl. Polym. Sci.*, **122**, 193(2011).
6. H. Y. Choi and J. S. Lee, The Effect of Electron Beam Irradiation on Physico-chemical Properties of Hansan Ramie, *Text. Sci. and Eng.*, **47**(4), 44(2010).
7. H. W. Lee, T. M. Hong, H. G. Son, S. C. Lim, W. G. Shim, and S. G. Lee, Study on the TiO₂-Ag Nanoparticle Coated PET Fabric with an Atomizer, *Textile Coloration and Finishing*, **26**(2), 99(2014).
8. G. Yamauchi, J. D. Miller, H. Saito, K. Takai, T. Ueda, H. Taakazawa, H. Yamamoto, and S. Nislihi, Wetting Characteristics of Newly Developed Water-repellent Material, *Colloids and Surfaces*, **16**, 125(1996).
9. P. K. Pak, B. O. Lee, H. C. Kim, and H. Y. Kim, Flame-Retardant and Water-Repellent Finishing of Automobile Indoor Fabrics, *Textile Coloration and Finishing*, **11**(5), 5(1999).
10. H. J. Kim, N. I. Shtanko, Y. J. Lim, and K. P. Lee, Electron Beam-Induced Graft Polymerization of Acrylic Acid on Polypropylene Nonwoven Fabrics(I), *Textile Coloration and Finishing*, **15**(2), 102(2003).
11. H. J. Kim, N. I. Shtanko, Y. J. Lim, and K. P. Lee, Electron Beam-Induced Graft Polymerization of Acrylic Acid on Polypropylene Nonwoven Fabrics(II), *Textile Coloration and Finishing*, **15**(3), 154(2003).
12. S. Y. Lee, J. J. Yoo, T. M. Hong, and S. G. Lee, Effect of Electron Beam Irradiation on the Physical Property of Chemical-Recycled Polyester Fabric, Proceedings of The International Textile Conference, Daegu, Vol.45, p.103, 2012.
13. T. K. Kim, J. S. Jung, S. H. Yoon, and Y. A. Son, The Coloration Properties of Alkylsubstitued Anthraquinoid Dyes for Pure Polypropolypylene Fiber, *Textile Coloration and Finishing*, **19**(6), 28(2007).
14. J. H. Hwang, K. K. Oh, and N. S. Yoon, Fluoro-alkylation of the Surface of Hydrophilic Polyurethane Breathable Membrane, *Textile Coloration and Finishing*, **25**(1), 30(2013).