

유화형 폴리아크릴 내구성 대전방지제의 합성과 그의 특성화

박홍수[†]·조경규·근장현·박은경*

명지대학교 공과대학 화학공학과

*전북지방공업기술원

(1995년 3월 6일 접수)

Synthesis and Characterization of Emulsified Polyacrylate Durable Antistatic Agent

Hong-Soo Park[†], Gyeong-Ku Cho, Jang-Hyoun Keun, and Eun-Kyung Park*

Department of Chemical Engineering, Myong Ji University, Yongin 449-728, Korea

*Regional Industrial Technology Institute of Chonbuk 560-200, Korea

(Received March 6, 1995)

요 약 : 2-Diethylaminoethyl methacrylate의 제4급 암모늄염인 N,N-diethyl-N-benzyl-N-methacryloyloxyethylammonium chloride (DBMC)를 제조한 다음 DBMC를 중합시켜 P(DBMC)를 얻고, 별도로 DBMC와 N-methylolacrylamide (MAA)를 공중합시켜 P(DBMC-co-MAA)를 합성하였다. 위에서 각각 합성된 중합체들에 유화제와 물을 첨가하여 P(DBMC)와 P(DBMC-co-MAA)에 각각 대응하여 대전방지제 DB와 DBMA를 제조하였다. DB와 DBMA를 PET 직물에 단독 혹은 수지병용으로 처리한 후 세탁횟수에 따른 표면전기저항과 반감기 특성의 시험 결과, DBMA-2(물농도비, [DBMC]/[MAA]=2.0)와 -3(물농도비 [DBMC]/[MAA]=3.0)은 60회 세탁 후에도 대전방지 성능에 큰 변화가 없어서 내구성 대전방지제임을 확인하였다. 또한 세탁전의 표면전기저항 값이 각각 $2 \times 10^7 \Omega$, $4 \times 10^7 \Omega$ 이었고, 반감기 특성값은 1.3초와 2.1초로 나타나 양호한 대전방지제임이 입증되었다.

Abstract : N,N-Diethyl-N-benzyl-N-methacryloyloxyethylammonium chloride(DBMC), quaternary ammonium salt of 2-diethylaminoethyl methacrylate, was prepared. Then, P(DBMC) was produced by polymerization of the DBMC. P(DBMC-co-MAA) was also synthesized by copolymerization of the DBMC and N-methylolacrylamide (MAA). DB and DBMA, which are antistatic agents, were prepared by adding emulsifier and water to each P(DBMC) and P(DBMC-co-MAA), respectively. Both DB and DBMA were treated on PET textiles with and without resin. Surface electrical resistivity and decay half time value were evaluated. There were no remarkable changes in antistatic abilities of the textiles treated with DBMA-2 (the ratio of molar concentrations, [DBMC]/[MAA]=2.0) and DBMA-3(the ratio of molar concentrations, [DBMC]/[MAA]=3.0) after 60 times of washing. DBMA-2 and DBMA-3 were proved to be durable antistatic agents. Surface electrical resistivity of the textiles treated with DBMA-2 and DBMA-3 before washing were $2 \times 10^7 \Omega$ and $4 \times 10^7 \Omega$, respectively. The decay half time for DBMA-2 and DBMA-3 were 1.3sec and 2.1sec, respectively. Therefore, DBMA-2 and DBMA-3 could be used as good antistatic agents.

Keywords : emulsified polyacrylate, durable antistatic agent.

서 론

최근 고도의 산업사회에서 정전기에 의한 장애가 각종 분야에서 많이 발생되는데, 예를 들면 옷을 벗을때 생기는 정전기는 섬유의 종류나 몸동작에 따라 최고 13,000V의 전압을 나타내며, 카펫에서 발생하는 정전기 전압은 약 8,000V나 된다.¹ 그러나 이런 경우라도 전류의 양은 극히 미량이기 때문에 그 영향은 대단치는 않은 것으로 생각하기 쉬우나 실제의 피해는 극심하다.

이러한 정전기 장애를 방지하는 방법으로는 온도와 습도의 조절, 코로나 방전 등의 수단에 의한 경우도 많지만, 일부에서는 대전방지법으로서 계면활성제를 주성분으로 하는 섬유용 대전방지제가 표면 처리되고 있다.

표면도포용 대전방지제중 일시성 대전방지제의 제조 사례를 보면 Henshall²은 흡수성이 높은 글리세린이나 polyethylene glycol (PEG) 등을 사용하여 제조하였으며, Marshall³은 colloidal silica와 PEG fatty ester 등을 사용하였으며, Graff⁴는 carbamic acid ester를 이용하여 일시성 대전방지제를 합성한 것 등이 있다.

그러나 표면도포용 일시성 대전방지제는 일반적으로 수용성이 많고 흡수성이 풍부한 것이 많지만, 세탁에 의한 유출이나 배열의 역전 등에 의해 친수성기의 연속층에 결합이 생겨 대전방지 기능이 저하되기 쉽다. 따라서 최근에는 내구성의 향상을 목적으로 가열, 시간경과에 따른 내부로의 이동이 없고 세탁에 쉽게 탈락되지 않는 접착성이 우수하고 강한 연속 피막을 형성하는 고분자형 계면활성제가 주목을 받고 있다.

즉 표면도포용에 내구성을 부여할 목적으로 대전방지제의 고분자화가 많이 시도되어 Benicka⁵은 합성섬유에 polycapronamide를, Maity⁶은 acrylamide와 diallyldimethylammonium chloride의 혼합물을 polyethylene terephthalate (PET) 직물표면에 공중합시켰고, Vigo⁷은 각종 직물에 crosslinked PEG를 사용하여 처리하였고, Nippon

Joryo Kogyo⁸에서는 poly(vinyl alcohol)계 섬유인 비닐론 직물용의 polyoxyethylene (POE) carbazole계의 내구성 대전방지제를 제조하였다. 또한 Park^{9~11}은 아크릴계 혹은 수용성 폴리아민계의 내구성 대전방지제를 제조한 후 PET 직물에 처리하고 그에 따른 물성변화를 구하여 내구성 대전방지제임을 입증한 바 있다.

본연구에서는 2-diethylaminoethyl methacrylate를 benzyl chloride로서 제4급 암모늄화하고 동시에 라디칼 중합시켜 점조액상의 단중합체를 합성하였고, 이와는 별도로 앞과 동일한 모노머의 제4급 암모늄염과 N-methylolacrylamide를 공중합시켜 점조액상의 공중합체를 합성하여 각각 대전방지제로 사용하였다.

제조된 대전방지제를 시판용 대전방지제와 함께 PET 직물에 단독 및 수지병용으로 처리하고 세탁 전 후에 있어서의 표면전기저항 측정과 초기전압 및 반감기 측정¹² 등의 물성치를 비교검토하였다. 또한 대전방지제의 세탁횟수 변화에 따른 반감기 및 흡수도 측정 등을 통하여 제조된 대전방지제가 내구성을 지니고 있음을 확인하였다.

실 험

시 약. 2-Diethylaminoethyl methacrylate (DAM)는 Tokyo Kasei사제 1급 시약을 묽은 Na₂SO₃ 수용액, 5% NaOH 수용액, 20% NaCl의 순서로 세정하고서 Na₂SO₄상에서 24시간 건조후 40°C에서 감압증류하였다.

N-methylolacrylamide (MAA)는 Tokyo Kasei사제 1급 시약을, benzoyl peroxide (BPO)는 Fluka Chemie AG사제 1급 시약을 각각 그대로 사용하였다. 또한 α, α' -azobisisobutyronitrile (AIBN), benzyl chloride (BC) 및 ethyl cellosolve는 Junsei Chemical사제 1급 시약을 각각 그대로 사용하였다.

2-Diethylaminoethyl Methacrylate의 제4급 암모늄화. 교반기, 환류냉각기, 적하깔대기 및

온도계를 붙인 200 mL의 4구 플라스크에 DAM 18.5 g(0.1 mol)과 ethyl cellosolve 30 mL를 가하고 BC 12.7 g(0.1 mol)을 50°C에서 1시간 서서히 적하시키고 온도를 올려 95°C에서 2시간 반응시켜 DAM을 제4급 암모늄화시켰다.

물에 완전유화가 되는 것을 반응종말점으로 하여 반응을 중지시키고 30°C로 냉각시킨 다음 다량의 아세톤으로 3회 반복하여 미반응물질과 ethyl cellosolve를 제거하면서 내용물을 침전시켰다. 침전된 내용물을 40°C, 4 mmHg 하에서 24시간 감압 건조시켜 수득율 74%의 담황색 투명 점조액상인 제4급 암모늄화물 N,N-diethyl-N-benzyl-N-methacryloyloxyethylammonium chloride (DBMC)를 얻었다.

DBMC의 중합. 200 mL의 4구 플라스크에 합성된 DBMC 31.1 g(0.1 mol)을 넣고 라디칼 개시제인 BPO 혹은 AIBN 0.3 g을 ethyl cellosolve 40 mL에 용해시킨 것을 가한 후 질소분위기하에 중합시켰는데, 80°C에서 45분 후부터 점성을 띄기 시작했으며 95°C에서 3시간 반응시켜서 연담황색 점조액상의 DBMC 단중합체를 얻었다.

합성된 중합체를 다량의 아세톤으로 침전시켜 30°C, 4 mmHg하에서 48시간 감압건조시켜 전화율 83~87%의 DBMC 단중합체[P(DBMC)]를 얻어서 건조기 내에서 보관하였다.

DBMC와 MAA의 공중합. 200 mL의 4구 플라스크에 DBMC 62.4 g(0.2 mol)과 MAA 10.1 g(0.1 mol)을 넣고 개시제로서 BPO 혹은 AIBN 0.4 g을 ethyl cellosolve 70 mL에 용해시킨 것을 첨가한 후 질소분위기하에 공중합시켰는데, 110°C에서 1시간 후부터 점성도를 띄기 시작했으며 동온도에서 2.5시간 반응시켜서 황갈색의 점조 투명액상의 DBMC-MAA 공중합체를 얻었다.

합성된 중합체를 다량의 THF로 침전시켜 30°C, 4 mmHg 하에서 48시간 감압건조시켜 전화율 84~90%의 DBMC-MAA 공중합체[P(DBMC-co-MAA)]를 얻어서 건조기 내에서 보관하였다.

대전방지제의 제조. 300 mL의 비이커에 앞에서

합성한 P(DBMC)-3 (Table 1) 10 g을 넣고 50°C로 가온하면서 교반하에 유화제인 Nonion 0-6 (Nippon Oil사제, POE mono-oleate, HLB 13.5) 2 g을 50°C의 온수 200 mL에 용해시킨 액을 약 1시간 동안 서서히 가하여 내용물을 희석시켰는데, 이때 유화기로는 homogenizer (Yamato사제, LH-41형)를 사용하였으며, 점조액상의 O/W유화형 대전방지제(DB)를 얻었다.

또한 앞에서 합성한 P(DBMC-co-MAA)-2,-3,-4(Table 2)를 위에서와 같은 조작방법으로 하여 유화형 대전방지제(DBMA-2,-3,-4)를 각각 제조하였다.

분석기기 및 측정. IR분석은 Japan Spectroscopic사의 Infrared Spectrophotometer (JASCO A-200형)를 사용하여, KBr window에 메탄올에 녹인 시료를 바른 후 용매를 휘발시켜 분석하였다.

NMR 분석은 용매로서 D₂O 혹은 DMSO를 사용하여, 독일 Bruker사의 NMR Spectrometer (Bruker AM-300, 300MHz)로 분석하였다.

고유점성도 측정은 용매로서 메탄올을 사용하고 폴리머 농도를 0.2~0.8(g/100mL)범위에서 용해시키고 이 용액을 20±1°C로 유지된 항온조에 설치된 Cannon-Fenske점도계에 의하여 유출시간을 측정하였다.

SEM에 의한 분석은 DBMA-2를 3, 10, 30 g씩 취하고 물을 넣어 전체를 100 g으로 만든 다음, 처리조건은 뒤의 대전방지 가공시험때와 같이하어 PET 섬유 올실의 측면구조를 관찰하였는데, PET 섬유 측면을 International Scientific Instruments사의 Ion Coater (Eiko IB-3형)를 사용해 금피막을 입힌 뒤 동사의 SX-30E로 관찰하였으며 주사시간은 85초로 하였다.

대전방지 가공시험. DB와 DBMA를 100% PET 가공사 직물에 다음과 같이 처리하여 그 성능을 시험하였다.

배합 및 처리조건. 단독처리시는 DB와 DBMA-2,-3,-4를 각각 2 g씩 취하고 물 98 mL를 가하여 대전방지제 용액을 만들어 사용하였다. 수지병용처

리시는 대전방지제 각 2 g과 수지로서 Sumitex Resin M-3 (Sumitomo Chemical사제, 멜라민계, control resin) 0.6 g 및 수지용 촉매로서 Sumitex Accelerator ACX (Sumitomo Chemical사제, amine salt계) 0.06 g을 취하고 물 97 mL를 가하여 대전방지제 용액을 만들어 사용하였다.

시료는 100% PET 가공사 직물을 사용하여 30°C에서 2분간 1dip, 1nip padder로서 2회 padding하였다. Padding은 Pneumatic Heavy Padder (Uenoyama Kiko사제, 공기압착형)로 wet pick-up이 80%가 되도록 하였다.

예비건조는 열풍식 순환건조기 (Lewis사제)로서 110°C에서 2분간 건조하였으며, 열처리하는 Flat Bed Press (Toyo Seiki Seisaku-Sho제)로서 160°C에서 2분간 경화시켰다.

대전방지 시험. 대전방지 시험 중 표면전기저항 측정은 Fiber Conductance Tester (Taiki Industrial사제, Texor-23형)를 사용하였고, 초기전압과 반감기 측정은 Static Honestmeter¹² (Saitowa Technical사제, Hotac S-4104형)를 사용하여 방전전압은 +10,000V, 전극 시료간 거리는 1.5 cm 및 회전수는 1,500 rpm으로 하였다.

이상 3가지 측정의 환경은 온도 20±2°C, 상대습도 40±2%였으며, 측정시료인 DB와 DBMA의 pH값은 3 wt% 수용액에서 각각 6.8이었다.

세탁시험 및 흡수도 측정. 세탁시험은 marseilles soap 0.5 g, Na₂CO₃ 0.2 g 및 물 100 mL으로 이루어진 세정액을 사용하여 70±2°C에서 45분간 S. J. K. Laundry Tester(Showa Juki사제)를 사용하여 세탁하였다.

흡수도 측정은 적하법¹³으로 하였는데, 시험횟수는 10회로 하였고 그 평균치를 취하였다.

결과 및 고찰

DBMC의 합성 확인. DAM을 제4급 암모늄화시켜 DBMC를 제조한 것은 물에 유화가 잘되는 물질을 만들기 위함이다.

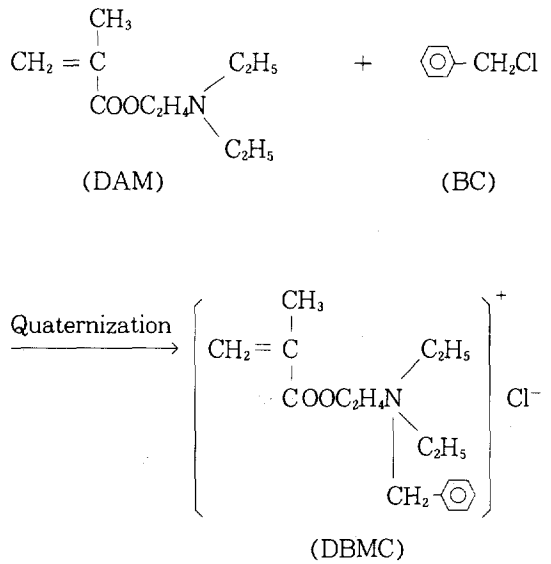
DBMC의 합성은 Gawish 등¹⁴이 dimethylaminoethyl methacrylate와 1-bromohexadecane으로서 제4급 암모늄염을 제조한 예와, 역시 Gawish 등¹⁵이 tetramethylethylenediamine을 제4급화 약제인 cetyl bromide, benzyl chloride 및 2-chloroethanol로서 제4급 암모늄염을 합성한 이론을 기초로 하여 제조하였으며, Scheme 1에 일반식을 표시하였다.

DAM과 BC의 반응몰비에서 DAM쪽을 많이 취할수록 물에 불용화되었으며, 반대로 BC쪽을 과량 취할 경우 물에 유화는 잘 되었으나 미반응의 BC가 석출됨을 알았다. 따라서 DBMC합성의 반응조건은 DAM과 BC의 반응몰비가 1:1, 반응온도 95°C에서 2시간을 취하는 것이 적당하였다.

Fig. 1(a)와 1(b)에 DAM과 DBMC의 IR 스펙트럼을 각각 나타내었다.

DAM과 DBMC의 IR 스펙트럼에서 CR₁R₂=CH₂의 특성흡수대¹⁶가 1640 cm⁻¹에, 비닐기의 C-H 변각진동¹⁷이 1320 cm⁻¹ 부근에 각각 존재하고 아크릴레이트의 C-O- 신축진동 흡수¹⁸가 1297 cm⁻¹에 나타남을 미루어 아크릴의 에스테르기가 존재함을 알았다.

또한 DAM과 DBMC의 IR 스펙트럼을 서로 비



Scheme 1. Synthesis of DBMC.

교해 보면, DAM에서는 없는 피이크 즉, 767 cm^{-1} 와 710 cm^{-1} 에 benzyl residue의 흡수¹⁹가 DBMC에 새로이 나타남을 미루어 BC에 의한 제4급 암모늄화가 이루어 졌음을 확인할 수가 있었다.

한편 C-Cl 신축진동 흡수²⁰는 흔히 $700\sim 750\text{ cm}^{-1}$

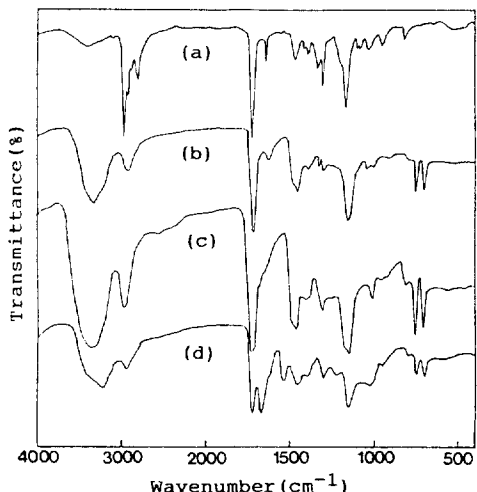


Fig. 1. IR spectra of (a) DAM, (b) DBMC, (c) P(DBMC)-2, and (d) P(DBMC-CO-MAA)-2.

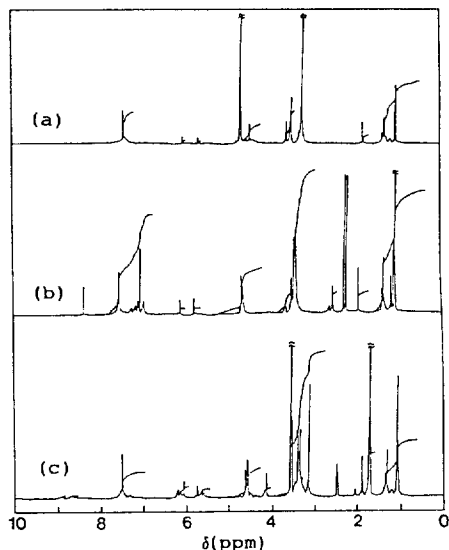


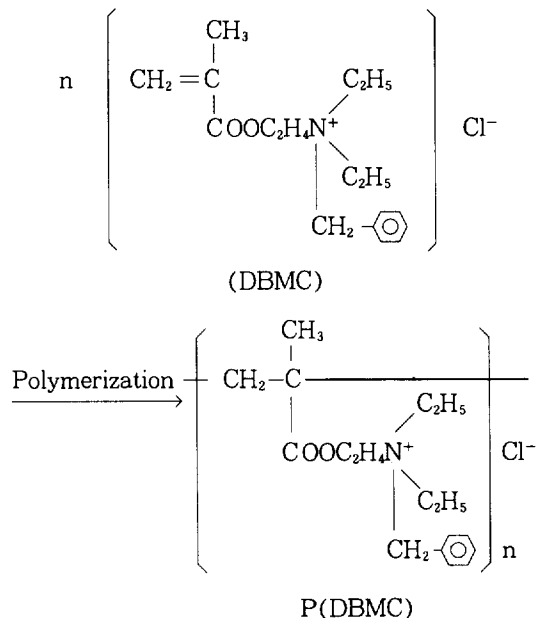
Fig. 2. NMR spectra of (a) DBMC, (b) P(DBMC)-2, and (c) P(DBMC-co-MAA)-2.

에 나타나는데, benzyl residue의 흡수와 서로 중복되어 비교적 큰 피이크를 이루고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 2(a)는 DBMC의 NMR 스펙트럼²¹인데, 화학적 이동과 적분비로부터 $\delta 1.0\text{ ppm}$ 부근에서 CH_3 -C-에 기인된 수소 흡수피이크, $\delta 1.8\text{ ppm}$ 에서 CH_3 -C=C 피이크, $\delta 3.2\text{ ppm}$ 에서 -C- CH_2 -N 피이크, $\delta 4.4\text{ ppm}$ 에서 -C- CH_2 -O- 피이크, $\delta 5.7\text{ ppm}$ 과 $\delta 6.1\text{ ppm}$ 에서 C=CH₂ 피이크 및 $\delta 7.4\text{ ppm}$ 에서 벤젠의 수소 흡수피이크 등으로 미루어 DAM의 BC에 의한 제4급 암모늄화가 이루어 졌음을 확인할 수가 있었다.

한편 제4급 암모늄염 형태의 양이온화물을 검출하기 위하여 계면활성제의 정성분석법 중의 permanganium salt-chloroform 시험²²에서 DBMC가 클로로포름 층에서 전부 적갈색으로 착색됨으로서 제4급 암모늄 화합물임이 밝혀졌다.

P(DBMC)의 합성 확인. 대전방지제를 직물에 처리할때 수용액 상태로 만들어 처리하기 때문에 아크릴계 대전방지제를 제조할 때에도 물에 용해 내지 유화분산이 되어야 대전방지 처리를 할 수 있다.



Scheme 2. Synthesis of P(DBMC).

Table 1. Polymerization Conditions and Physical Properties of P (DBMC)

Exp. No	DBMC (mol)	Cat.(g)		Ethyl cellosolve (ml)	Temp. (°C)	Time (hr)	Conversion (%)	η_{int}
P(DBMC)-1	0.1	BPO ^{a)}	0.3	40	90	7	83	1.20
P(DBMC)-2	0.1	BPO	0.3	40	95	3	87	1.35
P(DBMC)-3	0.1	BPO	0.3	40	100	3	—	—
P(DBMC)-4	0.1	AIBN ^{b)}	0.3	40	95	5	66	0.88
P(DBMC)-5	0.1	AIBN	0.3	40	100	5	75	0.91

^{a)} BPO : Benzoyl peroxide.

^{b)} AIBN : $\alpha\alpha'$ -Azobisisobutyronitrile.

따라서 아크릴계 중합체를 합성해서 물에 용해 내지 유화분산이 안되면 대전방지제로서 응용 가치가 없기 때문에 모노머 선정을 잘해야 한다.

P(DBMC)의 합성은 Scheme 2의 일반식으로 표시된다.

P(DBMC)는 물에 유화되는 단중합체로서 합성에 있어서의 제반 조건의 결과를 Table 1에 나타내었다.

Table 1의 P(DBMC)-1에서 -3은 라디칼 개시제 BPO를 사용하고 ethyl cellosolve 용매하에 반응온도와 시간을 각각 달리했을 때의 용액중합시킨 결과인데, P(DBMC)-1은 90°C에서 장시간 반응시켜도 전화율과 고유점성도 값이 저하되었고, P(DBMC)-2는 95°C에서 3시간 반응시켜 전화율 87%를 얻었으며, P(DBMC)-3은 100°C에서 3시간 반응시킨 것인데 겔화가 일어났다. 또한 P(DBMC)-4와 -5는 BPO 대신 AIBN 개시제를 사용한 결과인데, 고온에서 장시간 반응시켜도 전화율과 고유점성도 값이 BPO 개시제 사용시 보다 훨씬 저하되어 AIBN은 동 반응의 라디칼 개시제로서 적당치 못함을 알았다. 이는 물론 모노머의 종류 등의 반응조건에 따라 달라질 수는 있으나, 일반적으로 AIBN이 저온용 개시제²³⁾이기 때문에 고온용인 BPO보다 성능이 떨어졌다고 추측되어진다.

따라서 P(DBMC)-2의 반응조건이 대전방지제의 모체수지중 단중합체 제조조건으로서 가장 적합함을 알 수 있었다.

한편 Fig. 1(c)에 P(DBMC)-2의 IR 스펙트럼을

나타내었는데, Fig. 1(b)의 DBMC IR 스펙트럼 피크와 비교해 볼 때, 1640 cm⁻¹의 CR₁R₂=CH₂ 특성흡수대와 1320 cm⁻¹에서의 비닐기의 C-H 변각 진동 흡수대 등이 소멸된 것으로 보아 모노머의 이중결합이 끊어져 중합체가 형성된 것으로 생각된다.

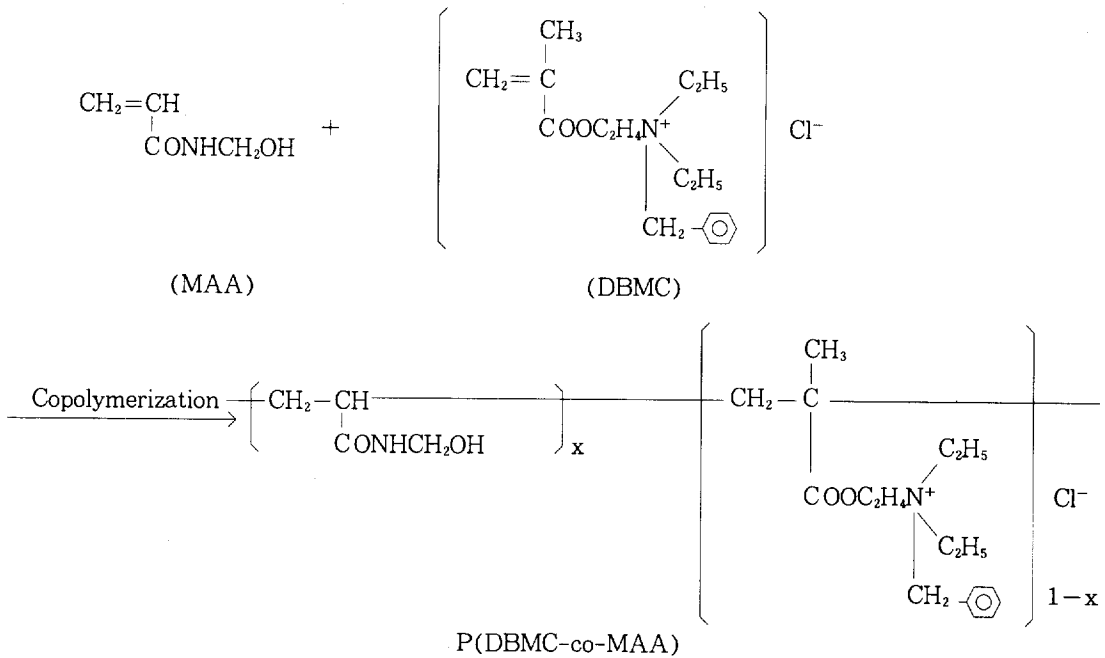
또한 Fig. 2(b)에 P(DBMC)-2의 NMR 스펙트럼을 표시했는데, 앞의 Fig. 2(a)의 DBMC의 NMR 피크와 비교해 볼 때, DBMC에서 나타난 δ 5.7 ppm과 δ 6.1 ppm의 C=CH₂의 비닐기의 수소 흡수피크가 Fig. 2(b)에서는 그 면적비 수치가 훨씬 적어졌고, 그 반면에 δ 1.0 ppm에 -C-CH₂-C-에 기인된 흡수피크가 새로이 나타나 δ 1.0 ppm 부근의 기존의 CH₃-C- 흡수피크와 서로 중복되어 큰 피크를 이루고 있는 것으로 보아 P(DBMC) 단중합체가 이루어 졌음을 알 수 있었다.

P(DBMC-co-MAA)의 합성 확인. MAA 모노머는 물에 용해되지 않으나 MAA 단중합체는 T_g가 80°C인 친수성의 폴리머로서 조건에 따라서는 높은 점성도와 높은 분자량을 갖는 수용성 고분자이다. 이러한 조건때문에 MAA를 대전방지제 제조의 원료로 사용하였다.

P(DBMC-co-MAA)의 합성은 styrene-methyl methacrylate 공중합법²⁴⁾과 butadiene-acrylonitrile의 유화공중합법²⁵⁾을 기초로 하여 합성하였다.

P(DBMC-co-MAA)의 합성은 Scheme 3의 일반식으로 표시되는데, 반응이 개시되면 아크릴 모노머끼리 선형의 공중합체를 형성함을 알 수 있다.

물에 유화형 공중합체인 P(DBMC-co-MAA)



Scheme 3. Synthesis of P(DBMC-co-MAA).

Table 2. Polymerization Conditions and Physical Properties of P(DBMC-co-MAA)

Exp. No	[DBMC]*/ [MAA]	Cat. (g)	Ethyl cellosolve (ml)	Temp. (°C)	Time (hr)	Conversion (%)	η_{int}
P(DBMC-co-MAA)-1	1.0	BPO 0.4	70	110	2.5	—	—
P(DBMC-co-MAA)-2	2.0	BPO 0.4	70	110	2.5	90	1.42
P(DBMC-co-MAA)-3	3.0	BPO 0.4	70	110	2.5	84	1.37
P(DBMC-co-MAA)-4	2.0	AIBN 0.4	70	110	2.5	56	1.06
P(DBMC-co-MAA)-5	2.0	BPO 0.4	—	100	1.0	—	—
P(DBMC-co-MAA)-6	2.0	BPO 0.4	70	120	1.5	91	1.49
P(DBMC-co-MAA)-7	2.0	BPO 0.4	70	130	1.0	—	—

* [DBMC]/[MAA] : Ratio of molar concentration.

합성에 있어서의 반응조건을 일괄하여 Table 2에 표시하였다.

Table 2의 P(DBMC-co-MAA)-1에서 -3은 [DBMC]/[MAA]의 몰농도비를 각각 달리 하면서 용액중합시킨 결과인데, P(DBMC-co-MAA)-1은 겔화가 일어났고, P(DBMC-co-MAA)-2는 반응조건이 비교적 적당하였고 물에 유화되었으며, P(DBMC-co-MAA)-3은 물에 유화되었으나 전하율 및 고유점성도 값이 P(DBMC-co-MAA)-2

와 비교하여 저하되었다.

따라서 [DBMC]/[MAA]의 몰농도비가 감소할수록 높은 전하율과 높은 분자량을 나타내지만 반면 물에 대한 용해성 결여 혹은 겔화가 일어남을 알 수 있었는데, 이는 MAA가 자기가교형 모노머²⁶로서 반응성이 큰 때문인 것으로 사료된다.

P(DBMC-co-MAA)-4는 BPO대신 AIBN을 사용한 결과인데, 전하율이 급격히 떨어지는 것으로 보아 본 공중합체 제조용 개시제로서 적당치 못

함을 알았다. P(DBMC-co-MAA)-5는 무용매하 과상중합을 시킨 것인데, 100°C에서 1시간 지난후 겔화가 일어났다. 또한 P(DBMC-co-MAA)-6과 -7은 P(DBMC-co-MAA)-2와 비교하여 고온에서 반응시킨 것인데, P(DBMC-co-MAA)-6은 전화율과 고유점성도 값은 Table 2에서 최고치를 나타내었으나 물에 유화가 안되어 대전방지제 모체수지로서는 적당치 못함을 알았고, P(DBMC-co-MAA)-7은 130°C에서 1시간 반응시킨 후에 내용물이 까맣게 변했는데, 이는 중합체 생성이 아닌 어떤 제3의 물질로 변한 것으로 생각되었다.

이상의 결과로서 대전방지제의 공중합체 모체수지로서 적절한 것은 P(DBMC-co-MAA)-2로서 반응조건은 [DBMC]/[MAA] 몰농도비가 2.0인 상태에서 110°C에서 2.5시간 반응시킨 것이었다.

Fig. 1(d)에 P(DBMC-co-MAA)-2의 IR 스펙트럼을 나타냈는데, DBMC와 P(DBMC)-3에서 없는 피크 즉, 1530 cm⁻¹와 1670 cm⁻¹에 제2급 아미드의 N-H 흡수대²⁷와 C=O 흡수대²⁷가 새로이 나타남을 미루어 DBMC와 MAA에 의한 공중합체가 형성되었음을 확인하였다.

또한 Fig. 2(c)에 P(DBMC-co-MAA)-2의 NMR 스펙트럼을 나타냈는데, δ 3.2 ppm 부근에 아미드기에 기인된 흡수피크가 새로이 나타나 Fig. 2(a), (b)에서 나타난 기존의 -C-CH₂-N 흡수 피크와 중복되어 Fig. 2(a), (b)에서 보다 큰 면적비의 수치를 나타냄을 미루어 역시 공중합체가 형성되었음을 알 수 있었다.

대전방지 성능의 비교검토. 본 실험에서 제조한 대전방지제와 시판의 내구성 대전방지제를 선택하여 앞의 대전방지 가공시험에서와 같이 PET 가공사 직물에 단독 및 수지병용으로 처리한 후 초기와 세탁 60회 까지의 대전방지 효과와 일목법으로 섬유가공용 수지와 처리시의 상용성 및 대전방지제의 내구성을 시험하여 Figs. 3~5에 각각 나타내었다.

시판의 내구성 대전방지제인 Eletat U-52 (Ipposha Oil Co, 양이온계)는 특수양이온의 폴리머로서 알려져 있다.

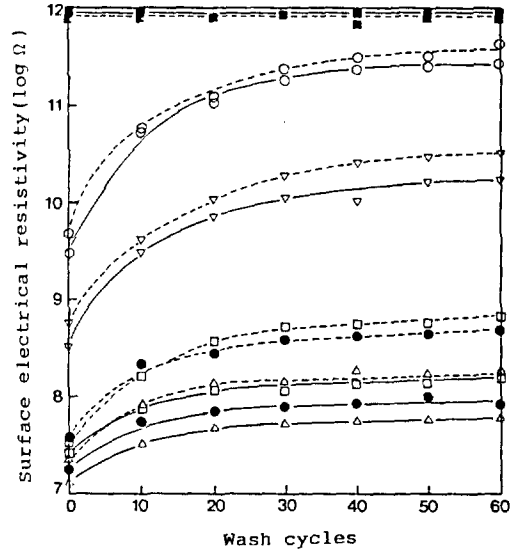


Fig. 3. Changes of surface electrical resistivity vs. wash cycles on the fabrics treated with antistatic agents. Solid line and dotted line refer to independent treatment and conjunct treatment, respectively. Antistatic agents: Blank(■), DB-3(○), DBMA-4(▽), DBMA-3(□), Eletat U-52(●), and DBMA-2(△).

Fig. 3의 실선은 단독처리시의 세탁횟수에 따른 표면전기저항 값을 나타낸 것인데, DB-3과 DBMC-4는 표면전기저항 값이 커서 대전방지 성능이 저하되어 대전방지제로서 적당치 못하였으나, DBMA-2와 -3은 시판용 Eletat U-52와 거의 비슷한 표면전기저항 값을 나타내어 양호한 정전기 방지성능을 지니고 있음을 알았다.

이러한 현상은 대전방지제의 모체수지인 P(DBMC)와 P(DBMC-co-MAA)제조시의 반응조건과 관계되는 것으로서 DB-3 성분은 단중합체이기 때문에, DBMA-4 성분은 모체수지 제조시 개시제 AIBN을 사용함으로써 적정 반응조건에 도달하지 못했기 때문에 결국 대전방지 성능이 저하되었다고 생각되며, 따라서 본 실험에서는 모체수지가 공중합체를 이루어야 대전방지 성능이 향상된다고 추정되어졌다.

한편 내세탁면을 살펴 보면, 세탁횟수 20회까지는 표면전기저항 값의 상승이 커서 대전방지 성능이 다

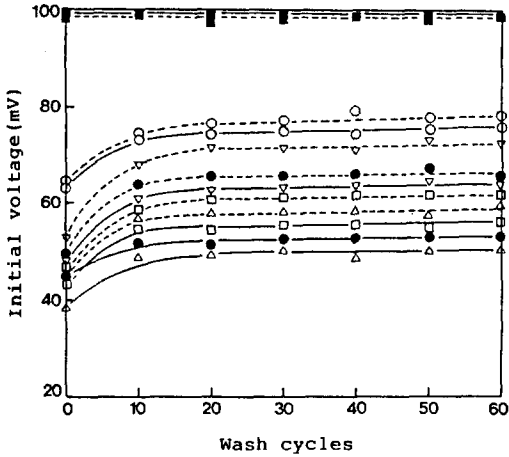


Fig. 4. Changes of initial voltage vs. wash cycles on the fabrics treated with antistatic agents. Solid line and dotted line refer to independent treatment and conjunct treatment, respectively. Antistatic agents : Blank (■), DB-3(○), DBMA-4(▽), DBMA-3 (□), Eletat U-52(●), and DBMA-2(△).

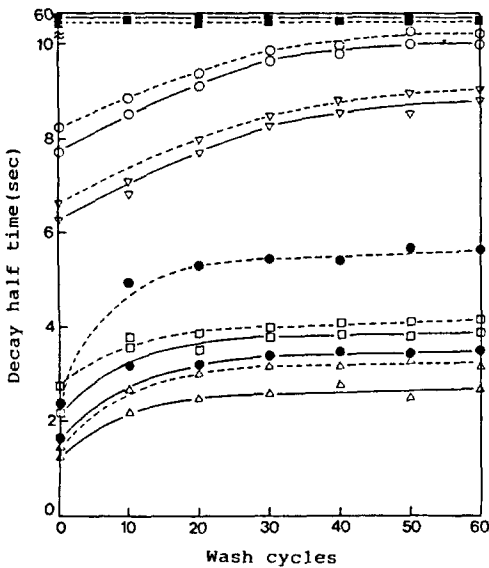


Fig. 5. Changes of decay half time vs. wash cycles on the fabrics treated with antistatic agents. Solid line and dotted line refer to independent treatment and conjunct treatment, respectively. Antistatic agents : Blank (■), DB-3(○), DBMA-4(▽), DBMA-3(□), Eletat U-52(●), and DBMA-2(△).

소 저하되나 세탁 20회 부터 60회까지는 거의 일정하여 상당한 내구성을 지니고 있음을 알았다.

Fig. 3의 점선은 수지병용처리시의 세탁횟수에 따른 표면전기저항 값을 나타낸 것인데, 실선인 단독처리시의 저항값 보다는 다소 크게 나타나 일욕법으로 처리시에는 대전방지 성능이 다소 떨어짐을 알았다. 또한 세탁 10회까지는 DBMA-2와 -3의 단독 및 수지병용처리시의 표면전기저항 값의 폭이 Eletat U-52보다 적은 것으로 보아 DBMA-2와 -3은 섬유가공용 수지와 상용성도 좋은 것으로 나타났다.

Fig. 4는 단독 또는 수지병용처리시의 세탁횟수에 따른 초기전압과의 관계를 나타낸 것인데, 전반적으로 단독처리때보다 수지병용처리시의 초기전압 값이 상승하는 것으로 보아 단독때보다 수지병용때의 대전방지 성능이 다소 떨어짐을 알 수 있었다.

또한 DBMA-2와 -3은 초기전압 값이 비교적 낮게 나타났고 세탁 20회 이후부터는 초기전압 값이 거의 일정하게 유지되는 점으로 미루어 내구성 대전방지제로 사용가능함이 밝혀졌다.

Fig. 5는 단독 또는 수지병용처리시의 세탁횟수의 변화에 따른 반감기 변화를 각각 나타낸 것인데, DB-3과 DBMA-4는 반감기 값이 높아 대전방지 성능이 저하되었고 세탁횟수에 따른 반감기 값의 지속적인 증가로 내구성도 결여되어 내구성 대전방지제로서 적합치 못하였다.

Eletat U-52 경우는 단독처리시에는 내구성이 양호했으나 수지병용처리시 세탁 10회까지는 반감기 값이 급격히 증가해서 대전방지 성능저하현상이 생겼다.

한편 DBMA-2와 -3은 단독 및 수지병용처리시 반감기 값에 큰 변화가 없어서 대전방지제와 섬유가공용 수지간의 상용성도 좋았고 60회 세탁 후에도 반감기 값이 단독처리시 2.6~3.8초, 수지병용처리시 3.1~4.0초로 나타나 상당한 내구성을 지닌 대전방지제임이 입증되었다.

습도에 따른 표면전기저항 값 변화. Steiger²⁸에 의하면 각종의 대전방지제를 섬유에 처리한 경우,

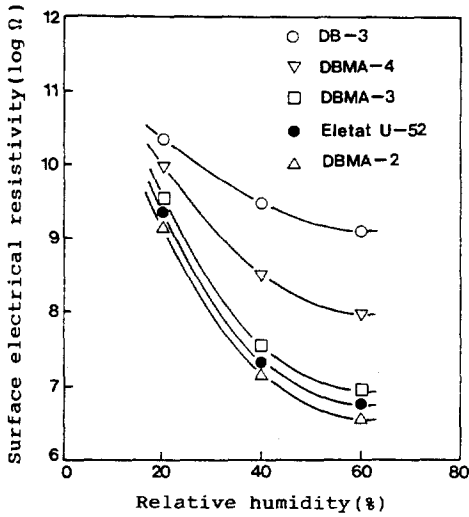


Fig. 6. Changes of surface electrical resistivity vs. relative humidity on the fabrics treated independently with antistatic agents.

표면전기저항 값과 처리농도와는 역의 상관관계가 있고, 표면전하량과 표면전기저항 값과는 정의 상관관계가 있음을 밝혔으며, 또한 Hearle 등²⁹은 각종 고분자 섬유재료들을 수분함량과 비저항 값 (Rs) 혹은 상대습도와 비저항 값을 플롯하여 나타낸 바 있다.

이외에도 흡수된 물이 대전방지 보호과정에 있어서 필수적인 요소라고 규명한 이론³⁰과 모든 합성 직물 표면들은 물의 단분자층을 형성시 정전기 값이 급격히 떨어진다는 이론³¹ 등 습도에 따른 대전방지 효과에 대한 다수의 보고가 있다.

Fig. 6은 각종 제조된 내구성 대전방지제와 시판용 내구성 대전방지제를 PET 직물에 단독으로 처리한 후에 상대습도 20, 40, 60% 각각의 조건에서 24시간 방치후의 표면전기저항 값을 측정된 결과를 플롯한 것인데, 상대습도 40%를 기준으로 하여 볼 때, 습도가 적어질수록 표면전기저항 값이 급격히 증가하였고 습도가 많아질수록 다소 완만한 감소를 나타내었다. 즉, 습도가 많아질수록 대전방지 효과가 양호하게 나타났는데, 이는 공기중의 습도가 많아질수록 PET 직물 표면에 대전방지제 처리로 인한 친수성 부분이 물의 단분자층을 끌어당겨 결합하기 때문인 것으로 추측된다.

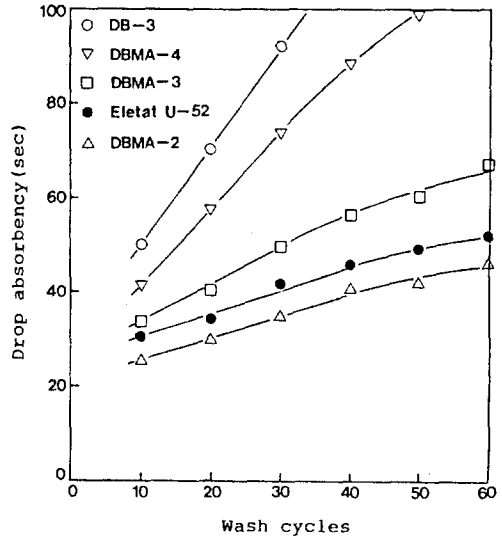


Fig. 7. Drop absorbency vs. wash cycles.

흡수도 변화. 대전방지제는 섬유표면에 도전성 박막을 형성³²하는 것으로 알려져 있다. 따라서 흡수도는 친수도와 관계가 깊은데, 이는 섬유표면에서 대전방지제의 친수성기가 공기중의 물분자와 수소결합을 하기 때문이다.³³ 즉, 대전방지제의 친수성 부분을 고분자에, 친수성 부분을 공기층에 배향해서 최고표피층에 친수성기가 분극해서 대기중의 수분을 흡착한다. 흡착된 물은 수소결합을 형성해서 고분자의 표면도전율을 높혀 대전방지 효과를 발휘하는 것이다.

Fig. 7은 세탁횟수에 따른 대전방지제의 물의 흡수도를 나타낸 것인데, 세탁의 초기단계에서 모든 대전방지제의 흡수도는 20~35초 부근이었으나 세탁횟수의 증가에 따라 흡수도에 상당한 차이가 생김을 알았다. 또한 DBMA-2, -3 및 Eletat U-52의 경우는 60회 세탁을 계속하여도 흡수도 값에 큰 변화가 없는데 반하여 DB-3와 DBMA-4는 세탁횟수 증가에 따라 흡수도가 급격히 상승하였다.

본 흡수도 측정에서 흡수도가 낮다는 것은 공기중의 물분자 흡수가 많다는 것을 의미한다. Fig. 7에서 흡수도가 낮은 DBMA-2와 -3은 물의 흡수가 대단히 빠르므로 내구성이 좋은 대전방지제임을 알

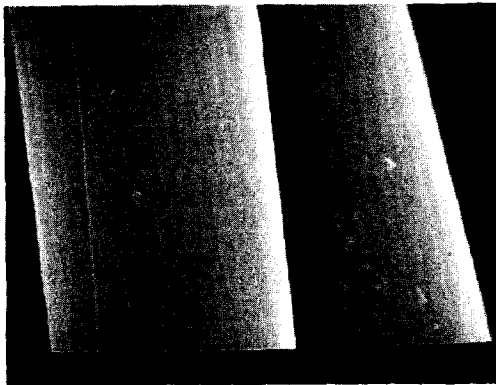
수 있었다.

이러한 현상은 대전방지 성능이 양호한 대전방지제를 적정 열처리온도로서 열경화하면 섬유의 표면에 대전방지제의 도전성 박막형성이 잘되어 친수성기가 섬유표면에 쉽게 배향해서 공기중의 물분자와 수소결합을 용이하게 해 줌으로써 결국 물분자의 빠른 흡수를 가져오는 것으로 생각된다.

SEM에 의한 관찰. Fig. 8은 DBMA-2를 3,

10, 30 wt%의 대전방지제 용액으로 PET 직물에 처리한 것과 미처리된 두 직물의 울실을 떼내어 측면상태를 SEM 사진으로 나타낸 것이다.

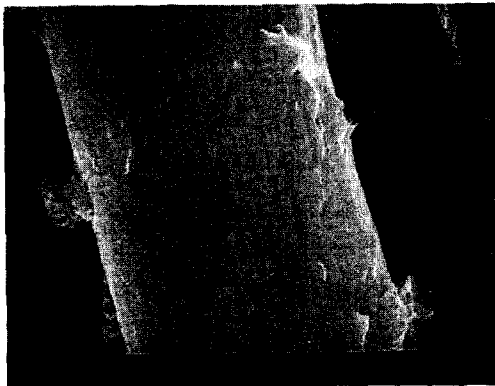
미처리된 울실의 측면은 평활한데 비하여 부착량의 증가에 따라 울실측면이 점점 거칠어지고 특히 대전방지제 농도 30 wt% 이상에서는 울실사이에서 대전방지제가 충전되어서 울실을 밀집시키고 있는 현상을 보였다. 부착량 증가현상은 제4급화 폴리머



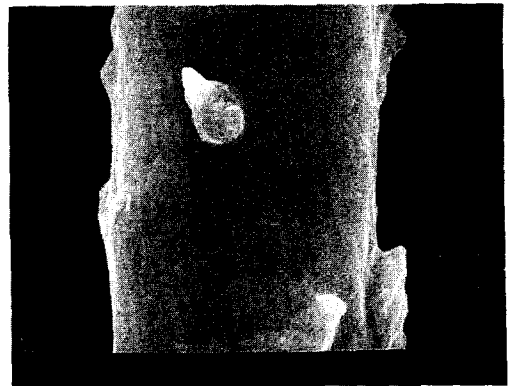
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 8. Scanning electron micrographs of the PET fabrics treated with various concentration of DBMA-2 : (a) 0 wt%, (b) 3 wt%, (c) 10wt%, and (d) 30 wt%.

구조의 대전방지제와 PET 섬유와의 소수성 결합에 의한 상호작용이라고 사료된다.

결 론

내구성 대전방지제를 제조하기 위하여 2-diethylaminoethyl methacrylate (DAM)를 benzyl chloride로서 제4급 암모늄화시켜 N,N-diethyl-N-benzyl-N-methacryloyloxyethylammonium chloride (DBMC)를 얻은 후 DBMC를 단중합시켜 P(DBMC)를 얻고, 별도로 DBMC와 N-methylolacrylamide (MAA)를 공중합시켜 P(DBMC-co-MAA)를 합성하였다.

합성된 중합체들에 유화제와 물을 가하여 P(DBMC)와 P(DBMC-co-MAA)에 각각 대응하여 O/W 유화형 대전방지제 DB와 DBMA를 제조한 후에, PET 직물에 단독 및 수지병용으로 처리하여 대전방지성을 측정하고 다음의 결론을 얻었다.

1. P(DBMC-co-MAA)합성시 [DBMC]/[MAA] 몰농도비가 2.0인 상태에서 110°C에서 2.5시간, BPO 개시제 및 용액중합의 반응조건이 대전방지제의 모체수지 제조조건으로서 적당하였다.

2. P(DBMC-co-MAA)-2와 -3은 아크릴계 대전방지제의 모체수지로 사용가능하였다.

3. 대전방지제 DBMA-2와 -3은 60회 세탁전 후에 있어서의 대전방지 성능시험 결과 큰 차이가 없는 것으로 보아 내구성 대전방지제임이 입증되었고, 세탁전의 표면전지저항 값이 $2 \times 10^7 \Omega$, $4 \times 10^7 \Omega$ 이었으며, 대전하 감쇄의 반감기 특성치가 1.3초와 2.1초로 각각 나타나 양호한 대전방지제로 밝혀졌다. 또한 섬유가공용 수지와와의 상용성도 좋게 나타났다.

감사의 글 : 본 연구는 1994년도 교육부 신소재 분야 연구지원(Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials in 1994)에 의해 이루어졌기에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. M. Bühler, *Text. Prax.*, **12**, 1142 (1957).
2. A. E. Henshall, *J. Soc. Dyers Color.*, **76**, 525 (1960).
3. R. M. Marshall, S. K. Park, and K. C. Dardoufas, U.S. Patent 3,814,627 (1974).
4. K. W. Graff, U.S. Patent 3,925,426 (1975).
5. E. Benicka, J. Masarik, and M. Benicky, "Int. Conf. on Modif. Polym.", 5th ed., Programme and Prepr. of Short Contrib. Bratislava, Czech., 1979.
6. N. C. Maity, K. P. R. Kartha, and H. C. Srivastava, *Colourage*, **31**, 11 (1984).
7. T. L. Vigo and J. S. Bruno, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 371 (1989).
8. Nippon Joryo Kogyo KK., Jap. Patent 92,078, 667B (1992).
9. H. S. Park, Y. G. Kim, J. S. Bea, and H. C. Choi, *Polymer(Korea)*, **14**, 153 (1990).
10. H. S. Park, Y. G. Kim, J. S. Bea, and H. C. Choi, *Polymer(Korea)*, **14**, 211 (1990).
11. S. J. Kim, H. K. Kim, J. H. Keun, and H. S. Park, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **5**, 466(1994).
12. S. Ganmo, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **69**, 1504 (1966).
13. G. M. Venkatesh, T. K. Das, and S. Pal, *Atira Tech. Dig.*, **13**, 4 (1979).
14. S. M. Gawish, M. Bourgeois, and G. Ambroise, *Am. Dyest. Repr.*, **73**, 37 (1984).
15. S. M. Gawish, M. Bourgeois, and G. Ambroise, *Am. Dyest. Repr.*, **75**, 19 (1986).
16. L. J. Bellamy, "The Infra-red Spectra of Complex Molecules", 4th ed., p.36, Methuen and Co. Ltd., London, 1966.
17. *Ibid.*, p.34, 1966.
18. *Ibid.*, p.179, 1966.
19. D. Hummel, "Identification and Analysis of Surface-active Agents by Infra-red and Chemical Method", p.110, John Wiley and Sons Inc., Sydney, 1962.
20. L. J. Bellamy, "The Infra-red Spectra of Complex Molecules", 4th ed., p.330, Methuen and Co. Ltd., London, 1966.
21. W. Fresenius, J. F. K. Huber, E. Pungor, G. A. Rechnitz, W. Simon, and Th. S. West, "Spectral

- Data for Structure Determination of Organic Compounds", 2nd ed., Springer-Verlag, Berlin, 1989.
22. I. R. Sai, K. T. Konsei, and S. I. Ryusei, "Surfactant Handbook", 18th ed., p.791, Sankyo Tosho Co., Tokyo, 1979.
 23. G. Odian, "Principles of Polymerization", 2nd ed., p.197, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1981.
 24. M. Hirooka, H. Yabuchi, J. Iseki, and Y. Nakai, *J. Polym. Sci., Part A-1*, **6**, 1381 (1968).
 25. M. Masaki, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **6**, 1267 (1972).
 26. H. Fener and V. E. Lynch, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 5027 (1953).
 27. L. J. Bellamy, "The Infra-red Spectra of Complex Molecules", 4th ed., p.205, Methuen and Co. Ltd., London, 1966.
 28. F. H. Steiger, *Text. Res. J.*, **27**, 721 (1958).
 29. J. W. S. Hearle and R. H. Peters, "Moisture in Textiles", p.123, Butterworth Publications Ltd., London, 1960.
 30. J. Diemunsh and J. Chabert, *Bull. Inst. Text. (France)*, **102**, 887 (1962).
 31. P. J. Sereda and R. F. Feldman, *J. Text. Inst. Trans.*, **55**, T288 (1964).
 32. S. Z. Sugiyama, *Surface*, **21**, 36 (1983).
 33. F. H. Holms and S. A. Heap, *J. Soc. Dyers Color.*, **83**, 12 (1967).