

반응성 Silicone 섬유처리제

Textile Treating Agents of Reactive Silicone

한 정 련*

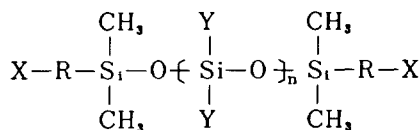
서 론

인간생활에 기본이 되는 의, 식, 주 중에 의를 구성하는 주원료는 천연 및 합성섬유가 주종을 이루고 있다. 이러한 천연 또는 합성섬유로 제직이나 염색가공을 거쳐 의복을 만들 경우 각 섬유가 갖고 있는 장단점은 곧 의류의 장단점이 되므로 가능하면 섬유 또는 직포를 가공처리하여 실생활에 편리한 의류를 만들고자 함은 예로부터 섬유 제조업자들의 염원이었다. 섬유에 각종 처리제를 처리해 주므로써 섬유의 제특성을 향상시킬 수가 있는데 이들중 특히 통기성 발수성, 방축성, 촉감의 개선 등과 같은 특성을 향상시켜 주기 위해서는 silicone 처리제가 많이 이용되고 있다^{1~4}. 일반적으로 polyorganosiloxane은 저온 flexibility(Tg; -123°C 이하), 우수한 열산화안정성, 오존이나 자외선에 대한 저항특성, 전기적 특성등이 우수한 재료로 알려져 있고 또한 비극성 및 매우 낮은 용해도 parameter(δ : 7.5~9.5) 값과 특이한 표면특성을 가지고 있어 이를 말단에 반응성기를 갖는 oligomer로 제조한 다음 각종 섬유에 처리해 주므로써 이와 같은 특성을 부여해 줄 수 있다. 다만 silicone처리제로 처리한 섬유의 염색이나 다른 후처리가 어려워지는 것이 단점이라 할 수 있다.

섬유에의 처리방법은 섬유소와 결합을 유도하는 반응성처리제와 직포의 섬유속사이에서 망상구조 및 고정화시키는 fixing처리 방법 등이 있는

데 반응성 silicone oligomer처리제로 처리하므로써 이와같은 효과를 얻을 수 있다.

일반적으로 α, ω -difunctional siloxane oligomer의 일반적인 구조는 scheme 1과 같다⁵.

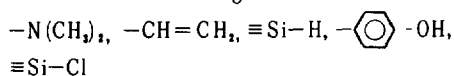
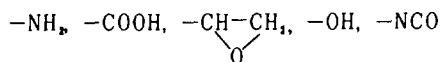


Scheme 1. Structure of α, ω -difunctional siloxane-oligomer

여기서 siloxane oligomer의 구조에 있어서 X, R, Y 및 n은 다음 Table 1과 같으며 X, R, Y의 구조에 따라 화학적인 반응성이나 열적 및 물리적 성질이 다르다.

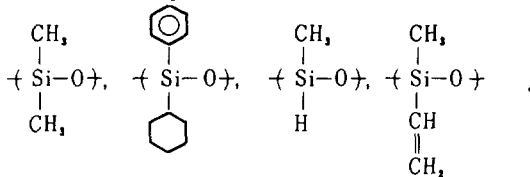
Table 1. Variables in the Structure and Composition of Siloxane Oligomer.

X : Functional Group



R : $(\text{CH}_2)_n$, Chemical Bond

Y : Backbone Composition



n : Degree of Polymerization : 0 - 150 higher

* 단국대학교 공과대학 섬유공학과 (Jeong-Ryeon Han, Dept. of Textile Engineering, Dan Kook Univ., Seoul 140, Korea)

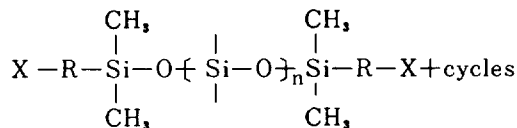
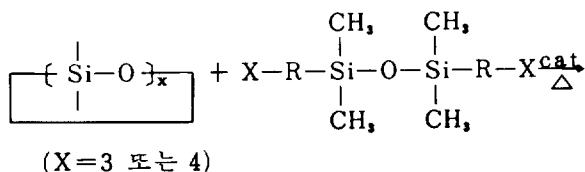
이 밖에도 dimethyldichlorosilane을 알칼리금속으로 처리하여 얻어진 polydimethylsilane을 광분해 또는 알칼리분해시켜 얻어진 반응성기를 이용하여 각종 용도에 응용하는 연구가 많이 진행되고 있다^{6,7}. 따라서 본 발표에서는 섬유�처리제로 이용되는 α, ω -difunctional siloxane oligomer의 제조방법과 섬유�처리제로 이용하기 위한 polydimethylsilane의 제조방법에 있어서 얻어진 연구의 결과를 보고하고자 한다.

Polyhydromethylsiloxane 처리제^{8,9}

일반적으로 섬유의 발수성을 증대시켜 주기 위하여 가장 많이 이용되고 있는 silicone 처리제는 polyhydromethylsiloxane이다. 이는 methylchlorosilane을 가수분해하여 얻거나 또는 methylchlorosilane으로부터 pentamethylcyclotrisiloxane을 제조한 다음 이를 음이온개환 중합시켜 합성할 수 있으며 말단에 functional group을 도입시켜 주기 위하여는 $X-R-\text{Si}-O-\text{Si}-R-X$ 의 end blocker를 가하여 중합시킨다. 특히 polyhydromethylsiloxane의 제조에서 섬유의 발수성과 유연성을 고려하여 methylchlorosilane과 trimethylchlorosilane 및 dichlorosilane을 공가수분해시켜 그 특성을 조절할 수 있으며 이들의 비율에 따라 그 특성을 나타내는 연구결과 및 특허가 많이 발표되어 있다^{10,11}

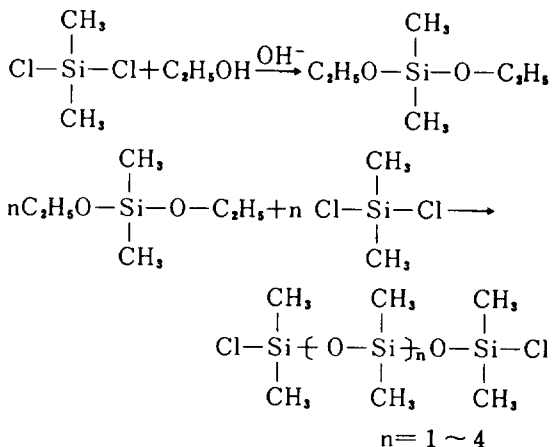
α, ω -Difunctional Siloxane형 처리제

α, ω -difunctional group을 갖는 siloxane oligomer를 합성하는 것을 간단히 나타내면 다음과 같다(scheme 2).



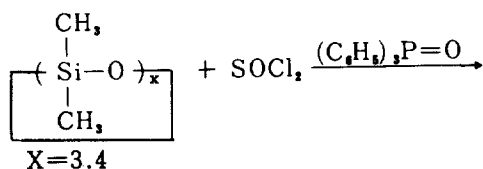
Scheme 2. Preparation of α, ω -difunctional siloxane prepolymer.

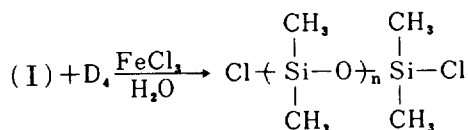
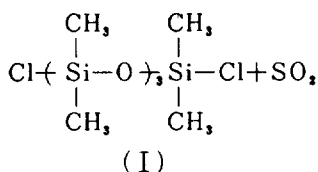
이때 생성된 reactive oligomer의 수평균분자량은 처음에 사용한 cyclic monomer와 end blocker의 양의 비로서 결정된다. 이밖에도 $X-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-X$ 의 일반식을 갖는 반응성 siloxane prepolymer를 합성하여 응용한 연구가 많이 발표되어 있다^{12,13}. 이를테면 Breed¹⁴는 dimethyldichlorosilane을 사용하여 α, ω -dichloropolysiloxane을 합성하였고 (scheme 3)



Scheme 3. Preparation of α, ω -dichloropolysiloxane

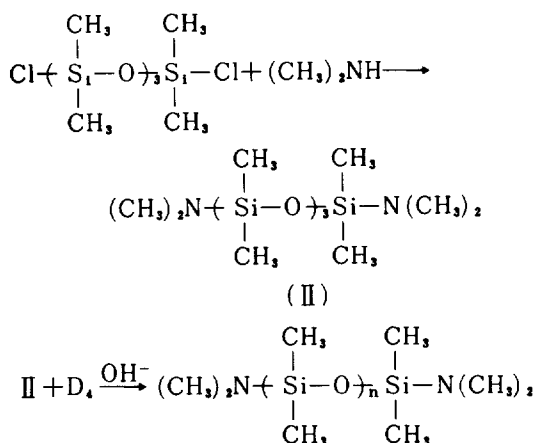
O'Malley¹⁵ 등은 hexamethylcyclotrisiloxane(D₃) 또는 octamethylcyclotetrasiloxane(D₄)을 과량의 thionylchloride와 소량의 triphenylphosphine oxide 존재하에서 반응시켜 chloroterminated polydimethylsiloxane을 합성하였다 (scheme 4).





Scheme 4. Preparation of chloroterminated polydimethyl siloxane

또한 Creamer 등¹⁶은 (I) 화합물을 dimethylamine과 반응시켜 1, 7-bis(dimethylamino)octamethyltetrasiloxane을 합성하고 이를 D₄ 또는 D₄와 반응시켜 dimethylamino terminated polydimethylsiloxane을 합성하였다(scheme 5).



Scheme 5. Preparation of dimethylamino terminated polydimethylsiloxane

여기서 α, ω -dichlorodimethylsiloxane prepolymer는 낮은 온도에서 hydrolysis, alcohololysis 반응으로 해당하는 α, ω -dihydroxy, 및 α, ω -alkoxy polydimethylsiloxane으로 하여 섬유처리제로 이용하고 있다.

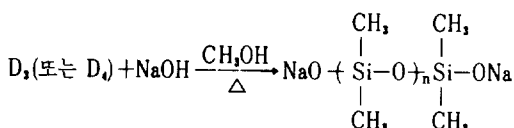
반응성말단기가 -Cl, -OH, -OR, -NR₂인 silicone섬유처리제의 반응성은 처리제의 분자량과 alkoxy 및 amine group의 alkyl기 R에 따라 그 특성이 다르므로 일률적으로 판별하기는 어려우나 말단에 염소원자를 갖는 것은 섬유처리후

HCl이 생성되므로 근래에 와서는 별로 사용되지 않고 있다.

Hydroxy 및 alkoxy siloxane은 분자량, 반응용액의 pH에 따라, 기능기의 반응성이 다르므로 약간의 촉매가 필요하다. 촉매로는 organotin, 유기titanium, organozinc 등의 화합물들이 많이 이용된다.

그러나, 때로는 보관중 분해중합반응이 진행되므로 보관성이 문제가 되기도 한다. α, ω -amine의 경우에는 질소에 있는 R기가 phenyl과 같이 탄소가 많을수록 합성시 환상화를 억제할 수 있고, 한편 반응성을 조절할 수 있으므로 많이 이용하고 있다. 그러나, 반응 후 해당하는 amine이 생성되어 액성을 alkali쪽으로 유도되고 있음을 고려해야 한다.

일반적으로 섬유처리제중 가장 값이 싸고 쉽게 제조할 수 있는 것이 D₄나 D₄의 알칼리 개환에 의하여 얻어진 siloxane을 이용하는 것인데 이반응은 개환반응시키기는 쉽지만 개환반응후 생성물을 분리하기가 어려운 결점이 있다.



여기서 생성된 나트륨염은 낮은 온도에서 과량의 물로 세척하면 hydroxyl화합물로 된다. 이처리제를 처리한 다음 5°C 이하에서 과량의 물로 세척하여 알칼리성을 줄일 수 있으므로 내알칼리성 섬유처리제로는 매우 유용하다.

Polydimethylsilane형 처리제

섬유처리제의 응용을 위하여 polydimethylsilane을 제조하고 그 특성에 관한 연구결과를 발표한 바 있다¹⁷. 이를테면 dimethyldichlorosilane과 알칼리금속(K 또는 Na)을 용매중에서 반응시켜 polydimethylsilane을 얻었으며 이에 대한 결과를 Table 2에 나타낸다.

Table 2에서 보면 THF용매 중에서 Na과 K을 혼용하여 반응시킨 실험에서 생성물의 수득율은

Table 2. Prepeation of polydimethylsilane(PS)

P. S. Exp. No	D D S		Metal		Solvent 1ℓ	Final temp. (°C)	Final temp. contact time (hr.)	Total time (hr.)	Product		Remark
	ml	mole	Na (%)	K (%)					g	%	
1	400	3.3	—	100	THF	68	1.5	15	143.7	75	—
2	"	"	20	80	THF	68	2	15	145.6	76	—
3	"	"	30	70	THF	68	2	15	139.9	73	—
4	"	"	—	100	Benzene	81	1.5	15	147.5	77	—
5	"	"	50	50	Benzene	81	1.5	15	149.5	78	—
6	"	"	100	—	Xylene	85	2	15	134.1	70	—
7	"	"	80	20	Xylene	130	2	14	146.6	75	—
8	"	"	50	50	Xylene THF (8 : 2)	130— 130—	2	14 16	159	83	Titration time 1.5hr
9	"	"	90	10	Xylene THF (8 : 2)	130— 130—	2	18 18	176.3	92	Naphthalene 0.04%

DDS : dimethyldichlorosilane

80%이상이었으며 생성물의 확인을 위하여 UV 및 NMR을 측정하고 그 결과를 Fig.1 및 2에 나타낸다. Fig.1에서 보면 345nm에서¹⁸ $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$ 의 흡수가 강하게 나타나 있고 또한 NMR의 0.12ppm

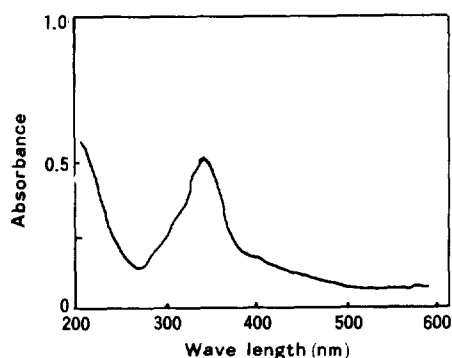


Fig. 1. U. V. spectrum of PS

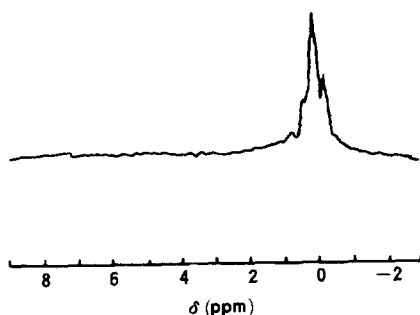


Fig. 2. NMR(H) spectrum of PS

에서 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 에 기인한 양성자의 단일 peak를 얻을 수 있어 생성화합물을 확인할 수 있었다.

현재 polydimethylsilane을 주제로한 섬유처리제는 실용화된 것은 없으나 이를 각종 섬유에 처리해준 다음 광분해 또는 열분해 특성 반응을 이용하여 처리되게 하므로써 지금까지의 습식처리 방법에서 건식처리방법으로 섬유를 처리할 수 있게 되는 매우 흥미있는 방법이 될 것으로 사료된다. 또한 일반적으로 광분해 반응에서 $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$ 결합은 254nm의 광에 의하여 해리되어 free radical을 생성할 수 있으나 촉매를 이용하므로써 분해온도를 내리게 되면 이에 대한 응용성도 보다 넓게 될 것으로 사료된다.

결 론

현재까지 널리 알려져 있는 silicone섬유 처리제로는 hydrosiloxane계 ($\equiv\text{Si}-\text{H}$)와 말단기에 반응성 기능기 ($\equiv\text{Si}-\text{X}$, $\text{X}=\text{Cl}, -\text{OH}, -\text{NR}_2$ 등)가 있는 저분자 siloxane을 emulsion상태로 이용하고 있다.

Hydrosiloxane계인 silicone 처리제는 $\equiv\text{Si}-\text{H}$ bond를 이용하므로 이 $\equiv\text{Si}-\text{H}$ 의 해리촉매를 필요로 하며, 말단기에 반응성 기능기의 silane 처리제는 처리액의 pH가 반응성을 좌우하고 때로는

유기금속화합촉매 (organotin, organozinc, organotitanium계)를 이용한 것이 좋았다.

$\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$ 계 polydimethylsilane은 아직 섬유 처리제로 응용된 보고는 없으나 광분해가 용이하고 알칼리성에서 가열하여도 분해반응이 일어나므로 지금까지의 emulsion형 섬유처리제와는 다르게 전식반응이 가능하므로 전식섬유처리제로 흥미있는 섬유처리제가 될 수 있을 것이다.

참 고 문 헌

1. W. J. Patnode, U. S. Pat., 2,306,222 (1940).
2. H. Stamm, W. Ger Pat., 857,188 (1950).
3. H. A. Schuten, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1919 (1948).
4. M. Kramer, *Melliand Textile*, **36**, 806 (1955).
5. I. Yilger, J. S. Riffle, and J. E. McGrath, ACS Symp. Series 282 p.161 (1985).
6. R. J. West, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 2,737 (1985).
7. R. D. Koob, *J. Org. Met. Chem.*, **97**, 596 (1975).
8. L. H. Sommer, Silicon 2nd Int. Symp. p. 2, 525 (1968).
9. F. L. Donnett, U. S. Pat., **2,588**, 367 (1950).
10. J. R. Han, Dankook Univ. Faculty Res. Paper, **17**, 631 (1983).
11. F. L. Donnett, W. Ger. Pat., 88,659 (1949).
12. E. W. Bennett, U. S. Pat., 3,642,851 (1972).
13. Ibid., 3,646,090 (1972).
14. L. W. Breed, *J. Am. Chem. Soc.*, **6**, 1255 (1965).
15. J. J. O'Malley, J. J. Pacansky, and W. J. Stauffer, *Macromolecules*, **10**, 1197 (1977).
16. C. E. Creamer, U. S. Pat., 3,467,686 (1969).
17. J. R. Han and J. K. Yang, *J. Korean. Text. Engr. Chem.*, **22**, 37 (1985).
18. R. West and E. Carberry, *Science*, **189**, 179 (1975).