<연구논문(학술)>

SiO₂/TiO₂ sol-gel법을 이용한 *p*-아라미드 섬유의 내광성 증진

이영일 · 정민혁 · 이문철[†]

부산대학교 유기소재시스템공학과

Improvement of Photo-stability for *p*-Aramid Fibers by SiO₂/TiO₂ Sol-Gel Method

Young-il Lee, Min-hyuck Jung and Mun-cheul Lee[†]

Department of Organic Material Science and Engineering, Pusan National University, Busan, Korea

(Received: August 6, 2013 / Revised: September 3, 2013 / Accepted: September 5, 2013)

Abstract: Aramid fibers are being used increasingly in a wide range of application due to low density, high specific strength, high modulus, and high thermal resistance. But owing to its special physical and chemical structures, it is sensitive to absorb the ultraviolet light which will degrade the fiber's useful mechanical properties and structure. In this paper, the sol-gel technique was used to improve the photo-stability of *p*-aramid fibers. TiO₂, modified SiO₂/TiO₂ sol were used as coating solutions. The influence of the such coatings on the photo-stability of *p*-aramid fiber was investigated by an accelerated photo-ageing method using xenon lamp. The photo-stability of *p*-aramid fiber showed obvious improvement after the modified silica binding coating. But the amorphous TiO₂ sol coatings showed a negative effect. After 144h light exposure, the modified silane binder-coated fibers showed less degradation in mechanical properties with the retained tensile strength greater than about 70% of the original value.

Keywords: *p*-aramid, SiO₂/TiO₂ sol, coating, tensile strength, XPS analysis

1. 서 론

아라미드(aramid)란 지방족 폴리아미드(aliphatic polyamide)의 대표격인 nylon과 대별되는 용어로서, 1971년 방향족 폴리아미드 섬유를 최초로 개발한 미국 Dupont 사에 의해 제안되었다¹⁾. 미국 연방통상 위원회는 아라미드를 “85%이상의 아미드기(CO-NH)가 두 개의 방향족 고리에 직접 연결된 합성 폴리아미드로부터 제조된 섬유”로 규정하고 있다. 아라미드 섬유는 크게 메타계와 파라계로 대별되며, 메타계는 내열성이 필요한 소재에, 파라계는 강도가 필요한 소재에 사용되고 있다. 특히 파라계 아라미드 섬유는 인장강도 20g/d 이상, 인장탄성률 500~1100g/d 정도의 고강력을 갖고 있을 뿐 아니라, 분해온도 400℃ 이상의 고내열성과 -160℃에서도 섬유의 특성을 유지하는 우수한 내한성 및 우수한 절연성과 내약품성을 나타내는 첨단소재로 nylon의 개발이후 고분자계에서 가장 획기적인 발명으로 받

아들여지고 있다^{2,3)}.

파라계 아라미드 섬유는 amide기와 aromatic ring으로 구성되는 강직한 형태의 직연쇄배좌(extended chain conformation)의 화학구조식을 가지고 있고, 선형사슬을 따라 주기적으로 존재하는 amide기가 분자간의 수소결합을 형성하여 결정화도를 증가시켜 결정화도 60이상, 배향도 80%이상의 고결정, 고배향성을 갖고 있기 때문에 인장에 대한 기계적 물성이 우수하다.

일반적인 유기섬유와는 다른 고강도, 고탄성, 경량 및 치수안정성 등 우수한 성질을 바탕으로 한 파라계 아라미드 섬유는 최초의 상업화 이후 원사 및 직물을 비롯하여 부직포, prepreg, staple 및 펄프 등의 형태로 고무 보강재, 로프, 광케이블용 보강재 및 방탄 복합소재 등 산업소재의 용도와 자동차, 우주항공, 정보통신, 국방 등 다양한 관련 산업분야에서 사용이 확대되어지고 있다.

하지만 산업용 섬유로 이용되는 파라계 아라미드 섬유는 자외선에 의한 열화로 인해 급격한 물성의 저하로 이어지는 심각한 문제점을 가지고 있어 옥외

[†]Corresponding author: Mun-cheul Lee (leemc@pusan.ac.kr)
Tel.: +82-51-510-2408 Fax.: +82-51-512-8175
©2013 KSDF 1229-0033/2013-09/172-180

용으로 사용하기에 그 용도가 제한적이다. 따라서 섬유의 내후성 증진을 위한 특별한 조치가 필요하다.

Wang, Li, Xing, Daoud 등은 ZnO 또는 TiO₂와 같은 자외선 영역에서 강한 흡수력을 가진 무기산화물 입자를 함유한 나노졸 코팅이 섬유에 우수한 자외선 차단을 실현하기 위한 효과적인 처리방법이라 보고하였다⁴⁻⁷⁾.

본 연구에서는 파라계 아라미드 섬유의 내광성을 증진하기 위해 sol-gel법을 이용하여 자외선 차단 성능이 우수한 무기산화물로 TiO₂를 도입하고 이들과 섬유 표면과의 내구성을 향상시키기 위해 개질된 실란계 바인더를 합성하여 직물에 코팅한 후 자외선 차단성, 인장강도, XPS 표면분석, SEM 관찰 등의 광조사에 따른 물성의 변화를 검토하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

본 연구에서는 *p*-아라미드에 대해 광조사 시 물성저하를 막고자 자외선 차단효과가 뛰어난 TiO₂^{5,7-9)} sol을 제조하기 위해 전구체로 TTIP(Titanium(IV) isopropoxide, Junsei)를, 실란계 바인더로서 골격을 이루기 위해 TEOS(Tetraethyl Orthosilicate, Wako)를, 코팅 막의 유연성을 확보하고자 MTMS(Methyl Trimethoxysilane, Aldrich)를 사용하였다. 그리고 코팅막과 아라미드와의 부착성을 향상시키기 위해 에폭시 관능기를 가지는 GPTMS(γ -Glycidyloxypropyl trimethoxysilane, Aldrich)를 사용하였다. 실험에서 사용된 각종 전구체들의 구조식은 Figure 1에 나타내었다.

Figure 1. Chemical structure of precursors.

TiO₂ sol의 안정화를 위해 킬레이팅제로 AcAc(acetylacetone, Samchun Co.)을 사용하였고 용매로 IPA(isopropyl alcohol, SK Chem.), 산 촉매로 염산(HCl, Junsei), 가수분해를 위해 증류수를 사용하였다. 자외선 차단을 위한 유기 자외선흡수제(UV Absorber, UVA)로 벤조트리아졸계 자외선흡수제인 Tinuvin 1130(D. BASF)을 사용하였다(Figure 2). 시료로서는 *p*-아라미드 섬유인 정련한 Kevlar 49(DuPont) 600 데니어 멀티필라멘트 평직물(34 ends, 34 fils)을 사용하였다.

Figure 2. Chemical structure of Tinuvin 1130.

2.2 Coating sol의 제조

2.2.1 TiO₂ sol의 합성

반응조에서 TTIP와 AcAc를 용매인 IPA와 약 30분간 혼합 교반한 후 증류수와 염산을 희석한 Acidic water를 dropping funnel을 이용하여 천천히 적가한다. 그리고 이를 상온에서 2시간 동안 빠른 속도로 계속 교반하여 투명한 황갈색의 TiO₂ sol을 제조하였다. TTIP : AcAc : IPA : H₂O : HCl의 몰비는 1 : 1 : 8 : 4 : 0.1로 하였다. 제조된 TiO₂ sol의 평균 입자크기는 10 nm이었다.

2.2.2 Epoxy기를 가지는 modified SiO₂ sol의 합성

반응조에서 전구체인 GPTMS, MTMS, TEOS를 IPA와 약 30분간 혼합교반 후 증류수와 염산을 희석한 Acidic water를 dropping funnel을 이용하여 천천히 적가한다. 그리고 이를 상온에서 18시간 동안 빠른 속도로 계속 교반하여 무색 투명한 SiO₂(이하 modified SiO₂) sol을 제조하였다. GPTMS : MTMS

: TEOS : IPA : H₂O : HCl의 몰비는 1 : 1 : 2 : 20 : 20 : 0.25로 하였다.

2.2.3 Modified SiO₂/TiO₂ sol의 합성

GPTMS, MTMS, TEOS, IPA와 TTIP, AcAc, IPA를 각각 1시간동안 교반한 뒤 혼합하고 증류수와 염산의 희석액을 dropping funnel을 이용해서 천천히 적가한 다음 이를 상온에서 18시간 동안 빠른 속도로 계속 교반하여 modified SiO₂/TiO₂ sol을 합성하였다.

GPTMS : MTMS : TEOS : TTIP : AcAc : IPA : H₂O : HCl의 몰비는 각각 1 : 1 : 2 : 1 : 1 : 20 : 20 : 0.25(A)와 1 : 1 : 1 : 2 : 2 : 20 : 20 : 0.25(B)의 두 가지 경우로 제조하였다. 합성된 이들 두 가지의 modified SiO₂/TiO₂ sol을 *p*-아라미드 직물에 코팅 시 A 및 B coating으로 하였다. 이 실험에서 사용한 코팅공정의 개략도를 Figure 3에 나타내었다.

Figure 3. Overview of coating process in this experiment.

2.2.4 유기 자외선흡수제의 첨가

합성된 modified SiO₂ sol에 유기 자외선흡수제(UVA)를 각각 2 wt%, 5 wt%를 첨가한 후 약 20분간 교반하여 sol에 완전히 용해시켜 사용하였다.

2.3 코팅방법

2.3.1 Dip-coating에 의한 박막의 제조

합성된 각각의 sol들을 slide glass(76×26×1 mm³)에 코팅하여 박막을 형성하기 위해 우선 slide glass 표면의 불순물을 제거하기 위해 알코올 솜으로 표면을 닦고 건조한 후 사용하였다. Dip-coater(EF-4100, E-Flex, Korea)를 이용하여 slide glass를 120 mm/min의

인상속도로 dip-coating하여 상온에서 충분히 건조 후 150°C에서 20분간 curing하여 각각의 sol들을 코팅한 sample들을 제조하였다.

2.3.2 Padding법에 의한 *p*-아라미드 평직물의 코팅

각각의 sol들을 *p*-아라미드 직물에 픽업을 20~25%, 2 dip-2 nip의 조건으로 padding 처리하고 상온에서 약 10분간 건조 후 150°C에서 20분간 큐어링하였다.

2.4 측정 및 분석

2.4.1 자외선 차단성 평가

자외선 차단성능은 각각의 sol로 박막 코팅된 slide glass를 UV-VIS Spectrophotometer(SHIMADZU, UV-1601)를 이용해서 250-600 nm의 파장영역에서 투과율을 측정하여 평가하였다.

2.4.2 박막의 특성 평가

Slide glass에 코팅된 박막의 표면의 경도는 연필 경도 시험기를 통해 측정(ASTM D3363)하였으며, cross cut test를 통해 박막의 부착력을 평가(ASTM D3359)하였다. 그리고 투명성은 외관상 판별하였다.

2.4.3 광조사

미처리 *p*-아라미드와 코팅한 *p*-아라미드를 Xenon Arc Lamp(290-800 nm, SOLARBOX 1500e, Italy)를 이용하여 KS K ISO 105-B02의 시험법으로 24, 72 및 144시간 광조사하였다.

2.4.4 인장강도

광조사 전후의 *p*-아라미드의 기계적 물성을 비교하기 위하여 인장시험기(Tinius Olsen Series 1000)를 이용하여, 시편길이는 20 mm, 인장속도는 20 mm/min의 조건으로 측정하였다.

2.4.5 황변성 평가

광조사 시간에 따른 *p*-아라미드의 변색성을 분광측색계(Macbeth Color Eye 3100, USA)를 사용하여 D₆₅ 광원, 10°시야의 조건에서 황변도(YI, yellow index, ASTM D1925)를 측정하여 평가하였다.

2.4.6 XPS 분석

XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy, Theta Probe AR-XPS System, Thermo Fisher Scientific, UK)를 통해 광조사 전후 *p*-아라미드 섬유 표면의 구성 원소를 분석하였으며 C_{1s}의 피크 분리를 통해 화학적 결합의 상대적인 양을 계산하였다.

2.4.7 세탁내구성

코팅의 세탁내구성을 평가하기 위해 세탁견뢰도 시험기(Fade-O-Meter, Hanwon제, Korea)를 사용하여 50℃에서 30 min간 5회 반복세탁한 후 SEM 표면 관찰로부터 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 자외선 차단성 분석

Figure 4는 미처리 및 합성된 sol들을 slide glass에 코팅하여 UV-Vis 분광법에 의한 투과율변화를 나타낸 것이다. TiO₂ sol의 경우 코팅 시 자외선 영역에서 자외선 차단성을 보였으나 가시광선 영역에서의 투명함은 그다지 좋지 못했다. 에폭시기를 갖는 개질된 SiO₂ sol 코팅의 경우 slide glass와 투과율에서 거의 차이가 없는 것으로 보아 자외선 차단성은 없었으며, 개질된 SiO₂/TiO₂ sol 코팅은 TiO₂ 농도의 증가에 따라 우수하게 자외선 차단성이 증가하였고 가시광선 영역에서 투명함을 보였다. 그러나 전반적으로 TiO₂ 코팅이 자외선 전 영역을 차단하지는 못하였다. 일반적으로 TiO₂는 대표적으로 anatase와 rutile형의 결정구조를 갖게 되는데 각각의 밴드갭 에너지는 3.2 eV, 3.0 eV로 380 nm, 415 nm에서부터 자외선을 흡수를 하게 되어 이론적으로 대부분의 자외선 영역을 차단할 수 있으나 본 연구에서는 섬유에 적용하기 때문에 비교적 낮은 온도에서 열처리를 하기에 결정을 이루지 못한 비정질의 TiO₂가 많이 함유되어 밴드갭 에너지가 커지고 그 흡수대가 단파장으로 이동한 것으로 여겨진다. Figure 5는 개질된 SiO₂ sol 용액에 유기 자외선흡수제(UVA)를 배합한 코팅액을 처리하였을 때의 투과율 곡선을 나타낸

것이다. 유기 자외선흡수제는 효과적으로 SiO₂의 무기 네트워크 구조와 화학적으로 결합하여 상분리가 일어나지 않았으며 자외선 차단성 또한 농도의 증가에 따라 우수한 차단성을 보였다.

3.2 코팅 박막의 특성

Slide glass에 각각의 sol을 코팅한 sample들의 박막의 특성을 Table 1에 나타내었다.

Figure 4. UV-Vis spectra of various sol coatings on glass.

Figure 5. UV-Vis spectra of absorber in modified SiO₂ coatings.

Table 1. Characteristic properties of coated glasses

Treatment	Adhesion	Pencil hardness	Transparency
	Cross cut test	1 kg load	Eyesight
TiO ₂	100/100	3H	untransparent
Modified SiO ₂	100/100	9H	transparent
Modified SiO ₂ /TiO ₂ (A)	100/100	9H	transparent
Modified SiO ₂ /TiO ₂ (B)	100/100	9H	transparent
Modified SiO ₂ -UVA 2%	100/100	9H	transparent
Modified SiO ₂ -UVA 5%	100/100	7H	transparent

Cross cut test를 통한 각 코팅막의 부착성은 모두 우수하였으며 연필경도 또한 TiO_2 코팅을 제외하고 모두 우수하였다. 이는 섬유에 적용하기 위해 일반적인 필름코팅에 비해 비교적 저점도, 저농도의 코팅 sol을 합성하였고 섬유에 처리 시와 유사한 환경을 만들어 주기 위해 인상속도를 비교적 느리게 해주었기 때문에 코팅 막의 두께가 나노미터급으로 초박막을 형성하여 그 구조가 치밀하였기 때문이라 여겨진다. SiO_2 코팅의 경우 sol 용액은 선형 고분자의 형태를 띠어 막 형성 시 낮은 열처리 온도에도 그 구조가 치밀할 수 있으나 TiO_2 코팅의 경우에는 입자의 형태를 띠기 때문에 소결되어 입자 간의 결합을 이루어 치밀해 지기에는 열처리 온도가 낮기 때문이라 판단된다. 그리고 Figure 4의 UV spectrum에서도 알 수 있듯이 TiO_2 코팅 막은 불투명함을 보였는데 이는 단순 TiO_2 sol의 코팅 시 건조, curing하는 과정에서 입자의 백화현상에 기인한 것이다.

3.3 광조사에 따른 p -아라미드의 인장강도 변화

Figure 6, 7 및 8은 각각 여러 가지 방법으로 코팅한 p -아라미드 직물의 광조사 시간에 따른 인장강도 유지율을 나타낸 것이다. 144시간 광조사 처리 시 미처리 시료의 경우 약 50%의 강도 저하를 가져왔고 TiO_2 코팅시에는 약 56%의 강도 저하를 초래한 반면, modified SiO_2 코팅 시 약 15%의 인장강도 저하율을 가져왔다(Figure 6). 개질된 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 코팅에서는 (A) 코팅에서 약 54%, (B) 코팅에서 약 57%의 강도 저하를 보였으며(Figure 7), modified SiO_2 바인더에 유기 자외선 흡수제를 2 wt% 첨가 시 약 22%의 강도 저하율과 5 wt% 첨가의 경우 약 10%의 강도 저하를 보였다(Figure 8). 예상과는 달리 결과는 미처리의 경우보다 TiO_2 처리 시 p -아라미드 섬유에 더 큰 열화를 초래하였고 Figure 7에서 보는 바와 같이 그 농도의 증가가 자외선 차단성과는 반대로 더욱 부정적인 효과를 보였다. 오히려 실란계 바인더의 코팅이 물성 저하에 있어 우수한 효과를 나타내었다. 이는 TiO_2 의 광촉매적 성질에 기인한다고 여겨지는데 TiO_2 는 밴드갭과 같거나 큰 에너지를 가지는 파장의 빛을 받아 그 빛 에너지를 흡수하여 내부에 정공과 전자를 형성하게 되고 정공은 표면에 흡착된 수분을 산화하여 산화력이 강한 하이드록시 라디칼을 생성하거나 흡착된 유기물을 직접 산화시킬 수 있으며 여기된 전

자는 흡착된 산소에 전자를 줌으로써 O_2 를 생성시키고 이 O_2 는 유기물 또는 물 등과 산화 반응을 하게

Figure 6. Changes in tensile strength retention ratio of the uncoated, TiO_2 and modified SiO_2 -coated p -aramids as a function of irradiation time.

Figure 7. Changes in tensile strength retention ratio of the uncoated, modified $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2(\text{A})$ and $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2(\text{B})$ -coated p -aramids as a function of irradiation time.

Figure 8. Changes in tensile strength retention ratio of the modified SiO_2 with the UV absorber-coated p -aramids as a function of irradiation time.

된다. 따라서 TiO₂가 자외선 차단성능을 보이지만 *p*-아라미드 섬유에 적용 시 그 광촉매적 효과로 인해 섬유 표면을 산화분해 시킨다고 여겨진다. 실란계 바인더 코팅의 경우 아라미드의 열화 메커니즘¹⁰⁾에서도 볼 수 있듯이 코팅의 효과적인 기체 차단성에 기인하여 산소 차단효과로 인한 아라미드 분자쇄의 해중합 감소에 따른다고 판단된다.

Modified SiO₂ 바인더에 자외선 흡수제를 첨가하여 코팅 한 경우 2 wt%의 농도에서는 기존 modified SiO₂ 코팅에 비해 약 7% 가량 강도의 저하를 보였고 5 wt%의 경우에는 기존에 비해 약 5%의 상승효과를 나타내었다. 따라서 2 wt% 농도의 경우에는 자외선 흡수제 분자가 SiO₂ 망상 조직에 결합함으로써 구조의 치밀함을 저하시켜 기체 차단능력의 감소로 이어져 부정적인 효과가 나타난다고 판단되며, 5 wt%의 경우 자외선 흡수제 농도의 증가로 인해 박막의 물성은 저하되지만(Table 1) 고농도의 자외선 흡수제의 자외선 차단효과가 기체투과에 의한 물성 저하의 효과보다 우세하여 긍정적 효과를 보이는 것이라 할 수 있다.

전체적으로 강도의 저하는 광조사 초기에 급격히 감소하고 시간이 지남에 따라 완만해짐을 볼 수 있는데 이는 멀티필라멘트사 외부의 필라멘트에 의한 자기차폐에 기인한다고 할 수 있다¹¹⁾. 외부의 필라멘트는 광조사 초기에 빛에 의한 열화를 가져와 급격한 물성의 저하를 가져오게 되고 내부 필라멘트는 열화된 외부 필라멘트에 의해 보호되어 서서히 열화됨을 알 수 있다.

3.4 광조사에 따른 *p*-아라미드의 황변성

p-아라미드 섬유는 그 구조적 특징으로 인해 빛에 의해 쉽게 변색된다.

아라미드의 빛에 의한 반응 메커니즘에서 볼 수 있듯이 아라미드 섬유는 아미드 결합이 깨어져 라디칼이 생성되고 2-amino benzophenone과 같은 unit로 재배열되면서 황변이 일어나게 된다^{12,13)}. Table 2는 각각 처리한 아라미드 sample들의 광조사에 따른 황변도의 변화를 ΔYI로 나타낸 것이다. 전체적으로 황변성에 대해 크게 개선하지는 못하였다. TiO₂ 코팅의 경우 백색안료로 사용되기 때문에 황변을 줄일 수가 있었고 자외선 흡수제를 첨가한 경우는 자외선 흡수제가 광조사에 의한 황변을 일으키기 때문에 황변성이 더 증가하였다.

Table 2. Changes in YI of the untreated and various coating *p*-aramids before and after the irradiation

Treatment	Yellowness index 0h→144h (ΔYI)
Untreated	13.2
TiO ₂	7.6
modified SiO ₂	11.6
modified SiO ₂ /TiO ₂ (A)	9.3
modified SiO ₂ /TiO ₂ (B)	8.3
modified SiO ₂ -UVA 2%	14.3
modified SiO ₂ -UVA 5%	14.4

3.5 표면조성 및 화학결합 분석

Table 3은 XPS 분석으로부터 미처리와 가장 효과적으로 물성의 저하를 감소시키는 개질된 SiO₂를 코팅한 *p*-아라미드 섬유 표면의 화학적 조성의 상대적인 비를 나타낸 것이다. SiO₂ 코팅으로 인해 표면에 Si_{2p} 성분이 나타났으며 O_{1s}의 상대적인 비율도 역시 커졌다. 그리고 코팅액 합성의 촉매로 사용한 염산으로 인해 약간의 Cl_{2p} 성분이 나타났다. 광조사 시 미처리 시료의 O_{1s}의 증가량은 개질된 SiO₂를 코팅 처리한 시료에 비해 더 컸다. 이는 광조사로 인한 미처리 시료 표면의 산화가 코팅 처리한 시료에 비해 더 진행 되었다고 볼 수 있다.

표면의 화학적 결합 상태를 알아보기 위해 C_{1s} 피크를 분리한 것을 Figure 9에, 그 상대적인 값(C-C/C-H, C-N, C=O, O-C=O)을 Table 4에 나타내었다. 광조사 전후 두 시료 모두 C-N(285.9 eV) 피크가 증가하였으며 미처리 시료의 경우 그 증가 폭이 조금 더 컸다.

Table 3. Changes of surface chemical composition of the untreated- and modified SiO₂-coated *p*-aramids before and after the irradiation

Treatment	Surface chemical composition (%)				
	C _{1s}	N _{1s}	O _{1s}	Si _{2p}	Cl _{2p}
0h-Irradiation					
Uncoated	83.9	2.0	14.1	-	-
Modified SiO ₂	70.7	3.3	20.4	4.9	0.7
144h-Irradiation					
Uncoated	82.1	1.9	16.0	-	-
Modified SiO ₂	70.1	3.0	21.0	5.2	0.7

Figure 9. Curve fitting of the C_{1s} spectra for the modified SiO_2 -coated p -aramid fiber by 144h-irradiation.

(a) uncoated-0h, (b) modified SiO_2 -0h, (c) uncoated-144h, (d) modified SiO_2 -144h

Table 4. Wave separation of the C_{1s} spectra of the untreated- and modified SiO_2 -coated p -aramids before and after the irradiation

Treatment	Functional group ratio (%)			
	C-C/C-H	C-N	C=O	O-C=O
0h-Irradiation				
Uncoated	74.3	15.2	7.7	2.8
Modified SiO_2	76.1	14.0	7.0	3.0
144h-Irradiation				
Uncoated	52.7	25.5	12.3	9.4
Modified SiO_2	74.3	21.5	1.8	3.1

이 피크에서는 방향족 고리에 아미노기가 결합하여 아닐린을 형성 할 때 나타나는데 이는 광조사로 인해 생성되는 2-aminobenzophenone의 형성으로 인한 황변과 그 경향을 같이 하는 것으로 보인다. 그리고 미처리 시료의 광조사 시 $O-C=O$ (289.0 eV)의 상대적 양의 증가는 광조사로 인해 미처리 시료 분자쇄의 해중

합으로 인한 $-COOH$ 의 증가라 여겨진다.

3.6 세탁 내구성

Figure 10은 TiO_2 와 개질된 SiO_2 를 코팅한 p -아라미드 직물의 세탁 전후의 SEM 사진을 나타낸 것이다. TiO_2 코팅의 경우 세탁 후에 표면이 많이 깨지고 벗겨

Figure 10. SEM images of surface of *p*-aramid fibers. (a) TiO₂ coated, (b) TiO₂ coated after washing, (c) modified SiO₂ coated, (d) modified SiO₂ coated after washing

진 것으로 보아 세탁에 대해서 내구성이 우수하지 못함을 확인할 수 있었고, 개질된 SiO₂를 코팅한 경우 큰 차이를 보이지 않았다. 이는 TiO₂의 경우 입자들이 단단하게 결합하여 결정을 이루기에는 열처리 조건이 충분하지 못하기 때문이며, 개질된 SiO₂를 코팅한 경우 비교적 저온 열처리에도 치밀하고 단단하게 박막을 이루었음이 확인되었다. 필라멘트 간의 경계면에서 보이는 crack들은 코팅액과 섬유 표면과의 표면장력으로 인해 고여진 과량의 코팅액이 건조와 열처리 과정을 거치면서 발생하는 증발과 수축 현상으로 인해 발생한 것으로 여겨진다.

4. 결 론

빛에 의한 열화로 인해 그 용도 전개가 제한적인 *p*-아라미드 섬유의 단점을 보완하고자 sol-gel법을 이용하여 자외선 차단성을 가지는 무기산화물인 TiO₂와 유기 자외선 흡수제를 도입하고 이들과 섬유 표면과의 내구성을 향상시키기 위해 개질된 실란계 바인더를 합성하여 직물에 코팅한 코팅물의

물성에 미치는 영향을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 합성된 TiO₂ sol은 slide glass에 코팅 시 농도에 따라 비교적 우수한 자외선 차단성을 띠었으나 그 흡수파장대는 자외선 전 영역을 차단시키기에는 broad하지 못했다. 이는 비교적 낮은 열처리 온도로 인해 anatase와 rutile과 같은 결정구조를 갖지 못하고 비정질의 TiO₂ 막의 형성으로 인한 것이다.
2. 유기 자외선 흡수제를 배합한 실란계 바인더의 코팅 시 5 wt%의 농도에서 우수한 자외선 차단성을 보였으며 예폭시기를 가지는 실란계 바인더를 slide glass에 코팅 시 우수한 표면 경도와 부착성을 띠고 투명하였다.
3. 각각의 sol 코팅액을 *p*-아라미드 섬유에 적용하여 광조사에 따른 강도의 변화는 TiO₂를 포함한 코팅의 경우 예상과는 달리 더 큰 열화를 초래하였고 오히려 실란계 바인더의 코팅 시 우수한 강도 유지 효과를 보여 기존 대비 약 70%의 상

승효과를 가져왔다. 이는 TiO_2 의 광촉매적 반응으로 *p*-아라미드 섬유 표면의 산화를 촉진시켰다고 판단되며 실란계 바인더 코팅의 경우에는 산소의 차단으로 인한 해중합의 감소로 여겨진다.

4. 자외선 흡수제는 비교적 고농도로 첨가했을 때 그 효과가 나타났으나 황변성은 크게 개선할 수 없었으며 TiO_2 의 경우 안료적인 효과로 인해 그 가능성을 엿볼 수 있었다.
5. 표면분석 결과 미처리 시료의 경우 개질된 실란계 바인더 코팅에 비해 그 산화 정도가 더 컸으나 두 시료 모두 2-aminobenzophenone의 증가로 인해 황변이 발생하였다.
6. SEM사진을 통해 세탁내구성을 평가한 결과 단순 TiO_2 의 코팅은 내구성이 취약하였고 실란계 바인더의 경우 그 코팅내구성 또한 우수하였다.

감사의 글

이 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 연구되었음.

References

1. H. H. Yang, "Kevlar Aramid Fiber", John Wiley & Sons, New York, 1993.
2. M. G. Northolt and J. J. V. Aartsen, Chain Orientation Distribution and Elastic Properties of Poly(p-phenylene terephthalamide), A Rigid Rod Polymer, *J. Polymer Science : Polymer Sympo.*, **58**, 283(1977).
3. J. R. Brown and A. J. Power, Thermal Degradation of Aramids : Part I -pyrolysis/gas chromatography/mass Spectrometry of Poly(1,3-phenylene isophthalamide) and Poly(1,4-phenylene terephthalamide), *Polymer Degradation Stability*, **4**, 379(1982).
4. Y. Xing and X. Ding, UV Photo-Stabilization of Tetrabutyl Titanate for Aramid Fibers via Sol-Gel Surface Modification, *J. Appl. Polym. Sci.*, **103**, 3113(2007).
5. R. H. Wang, J. H. Xin, and X. M. Tao, UV-Blocking Property of Dumbell-Shaped ZnO Crystallites on Cotton Fabrics, *Inorg. Chem.*, **44**, 3926 (2005).
6. Z. R. Li, H. Y. Xu, K. J. Fu, and L. J. Wang, ZnO Nanosol for Enhancing the UV-Protective Property of Cotton Fabric and Pigment Dyeing in a Single Bath, *AATCC Review*, **7**(6), 38(2007).
7. W. A. Daoud and J. H. Xin, Low Temperature Sol-Gel Processed Photocatalytic Titania Coating, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **29**, 25(2004).
8. J. H. Xin, W. A. Daoud, and Y. Y. Kong, A New Approach to UV-Blocking Treatment for Cotton Fabrics, *Textile Res. J.*, **74**, 97(2004).
9. P. Xu, W. Wang, and S. L. Chen, UV Blocking Treatment of Cotton Fabrics by Titanium Hydrosol, *AATCC Review*, **5**(6), 28(2005).
10. J. Wen and G. L. Wilkes, Organic/Inorganic Hybrid Network Materials by the Sol-Gel Approach, *Chem. Mater.*, **8**, 1677(1996).
11. D. J. Carlsson, L. H. Gan, and D. M. Wiles, Photodegradation of Aramids I -Irradiation in the Absence of Oxygen, *J. Polymer Science : Polymer Chemistry Ed.*, **16**(9), 2353(1978).
12. J. Carlsson, L. H. Gan, and D. M. Wiles, Photodegradation of Aramids II-Irradiation in Air, *J. Polymer Science : Polymer Chemistry Ed.*, **16**(9), 2365(1978).
13. M. G. Dobb and J. E. McIntyre, Properties and Applications of Liquid-crystalline Main-chain Polymers, *Adv. Polym. Sci.*, **60/61**, 61(1984).