

메타크릴아미드와 메타크릴산 에스테르를 이용한 견직물의 증량 가공

김중현, 고석원*

태광산업 중앙연구소, *서울대학교 섬유고분자공학과

1. 서 론

견섬유의 생사는 피브로인과 세리신의 두 가지 단백질로 구성되어 있는데 세리신을 제거하면 견섬유는 특유의 부드러운 촉감과 우아한 광택을 갖게 된다. 그러나 견섬유는 가격이 비싸므로 상업적인 면에서 볼 때 25% 정도의 무게 손실을 보충해 주는 것은 매우 중요하다. 증량가공법으로는 주석염을 사용한 것과 비닐 단량체를 이용한 그래프트 중합방법이 있는데, 이 방법에서 이용되는 대표적인 비닐 단량체로는 methyl methacrylate (MMA),^{1,2)} methacrylonitrile,^{3,4)} N,N'-methylenebisacrylamide,⁵⁾ 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA),⁶⁾ methacrylamide (MAM)^{7,8)} 등이 있다.

MMA 같은 소수성 단량체는 염색성, 흡습성을 저하시키며 악취가 나는 단점이 있고 HEMA는 가격이 비싸 증량가공제로서는 비효율적이다. MAM은 냄새가 없고 수용성이므로 가공이 쉬우며 아미드기를 가지고 있어 흡습성을 해치지 않으며 직물의 촉감에도 영향이 적어 현재 공업적으로 이용되고 있다.⁹⁾ 그러나 MAM에 의한 증량방법도 다른 단량체에 의한 것보다 견직물의 촉감을 좋게하나 아직은 만족스러운 정도는 아니다. 따라서 본 연구에서는 이의 개선을 위해 긴 탄화수소기를 갖는 lauryl methacrylate, stearyl methacrylate를 공 단량체로 사용, 개선효과를 검토하였다. 이를 위하여 적정 그래프트 조건을 찾고, 개선효과를 Handle-O-Meter와 Kawabata Evaluation System으로 평가하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

2.1.1 시료

견직물 시료는 경사밀도 152올/inch, 위사밀도 104올/inch, 중량 약 66.5g/m²의 정련된 시판용 habutae 평직물을 사용하였다.

2.1.2 시약

공 단량체인 lauryl methacrylate(LMA, Aldrich Chemical Co.)와 stearyl methacrylate (SMA, Aldrich Chemical Co.)는 5% 수산화나트륨 수용액으로 제품중에 함유되어 있는 중합 금지제를 제거하여 사용하였다. methacrylamide (MAM, Aldrich Chemical Co.)와 개시제인 potassium persulfate(KPS, 삼전), 침투제인 Triton X-100(비이온 계면활성제, Shinyo Pure Chemical Co. Ltd.), 유화제인 sodium lauryl sulfate(SLS, 음이온 계면활성제, Sigma Chemical Co.)등은 시약급을 그대로 사용하였다.

2.2 에멀션의 조제

0.033%의 SLS와 0.1%의 Triton X-100을 증류수에 용해시킨 후 LMA 또는 SMA를 넣고 homogenizer로 세차게 저어 에멀션을 조제하였다.

2.3 그래프팅

MAM과 KPS를 녹인 용액에 2.2에서와 같이 조제한 에멀션을 혼합한 후 시료와 함께 pot에 넣고 Mini-Color 염색기(일본 Texam Co., MC8EL)를 이용하여 반응시켰다.

2.4 호모폴리머의 제거

그라프팅이 끝난 시료를 아세톤을 용매로 하여 24시간동안 속슬렛 추출을 통해 호모폴리머를 제거한 후 공기중에서 건조하여 아래식에 의해 그라프트율을 계산하였다.

$$\text{그라프트율 (\%)} = \frac{\text{그라프트 후의 건조 무게} - \text{그라프트 전의 건조 무게}}{\text{그라프트 전의 건조 무게}} \times 100$$

2.5 직물의 태 측정

2.5.1 Handle-O-Meter법

JIS L-1004, L-1079 시험방법에 의해 Handle-O-Meter(일본, Daiei Kagakuseiki MFG. LTD.)를 이용하여 촉감을 측정하였다.

2.5.2 Kawabata Evaluation System

KES-F set(일본, Kato Tech. Co., Ltd.)을 이용하여 직물의 역학적 성질을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 MAM의 그라프트 중합 조건이 그라프트율에 미치는 영향

Fig.1은 반응 온도가 그라프트율에 미치는 영향을 알아보기 위한 실험결과로 반응온도가 80℃까지는 온도가 올라갈수록 그라프트율이 증가하나 80℃ 이상에서는 오히려 반응 온도가 올라갈수록 감소하는 경향을 보이고 있다.

Fig.2는 개시제 농도의 영향에 대한 결과로 개시제 농도를 변화시켜 가며 Fig.1에서와 같은 조건에서 반응시킨 결과이다. 개시제 농도 14%(o.w.f.)까지는 개시제 농도가 증가함에 따라 그라프트율이 증가하지만 그 이상의 농도에서는 그라프트율이 감소한다. 이것은 라디칼이 많아질수록 성장 말단의 라디칼을 소멸시키거나 라디칼끼리 coupling하여 라디칼이 소멸될 확률이 커지기 때문이다. 다음에 pH가 그라프트율에 미치는 영향을 살펴보았다(Fig.3). pH가 낮을수록 그라프트율이 높아짐을 알 수 있으나 pH 3 이하에서는 직물의 황변 현상이 두드러지게 나타나므로 이후의 반응에서는 pH를 4로 정하였다.

Fig. 4는 반응시간과 그라프트율의 관계를 보인 것으로 반응시간 2시간 이후에서 그라프트율의 증가가 둔화되므로 이후의 반응시간을 2시간으로 정하였다.

Fig.5는 단량체 농도와 그라프트율의 관계를 나타낸 것이다. 단량체 농도와 그라프트율 사이에는 직선적인 관계가 있음을 알 수 있다.

3.2 MAM과 LMA, 또는 SMA의 그라프트 공중합

개시제 농도 14%(o.w.f.), 단량체 농도 150%(o.w.f.), 액량비 1:100으로 고정하고 LMA 혹은 SMA의 분율을 변화시켜가며 pH 4, 80℃에서 2시간 동안 그라프트시킨 후 그 결과를 무게 분율에 대해 나타내었다(Fig.6). LMA나 SMA의 분율이 높아질수록 그라프트율은 감소하는데 이것은 LMA와 SMA의 큰 측쇄가 입체 장애를 일으키기 때문이라고 생각된다.

3.3 직물의 태 측정

MAM 단독, MAM과 LMA 혹은 MAM과 SMA를 사용하여 비슷한 그라프트율을 갖는 시료를 얻어 직물의 태를 측정하였다. MAM 단독일 경우 약 20%의 그라프트율을 가지며, MAM과 LMA 혹은 MAM과 SMA의 경우 단량체 농도를 변화시켜 약 20%의 그라프트율을 갖는 시료를 얻을 수 있었다. (Fig.7,8)

3.3.1 Handle-O-Meter법

Fig. 9와 10은 MAm 단독으로 그래프트시켰을 때와 LMA 혹은 SMA를 5%, 10% 및 15% 혼합하여 그래프트시켰을 때의 그래프트율과 최대하중의 관계를 나타낸 것으로 그래프트율이 증가함에 따라 최대하중 값은 직선적으로 증가함을 알 수 있고 LMA 혹은 SMA의 분율이 높아질수록 그 값이 감소, 즉 촉감이 좋아짐을 알 수 있다.

3.3.2 Kawabata Evaluation System¹⁰⁾

Kawabata Evaluation System은 역학적 성질을 측정하여 직물의 태를 수치화하는 방법이다. 본 실험에서는 시료를 얇은 여성용 여름 드레스로 간주하고 감각 평가치를 구하는 식으로는 KN-202-LDY, KN-203-LDY를 사용하였고 태 평가치를 구하는 식으로는 KN-302-Summer를 이용하였다. 감각 평가치를 종합하여 계산함으로써 태 평가치를 구할 수 있는데, 태 평가치는 보통 1-5의 값을 가지며 태 평가치가 높을수록 정해진 용도에 알맞은 촉감을 가지고 있다고 말할 수 있다. 태 평가치를 구한 결과를 Table 1에 나타내었다. MAm을 그래프트시키면 shari는 좋아지지만 hari, shinayakasa, kishimi등과 관련된 성질들은 나빠지게 된다. 또 numeri와 fukurami가 지나치게 높아져서 미처리 직물에서는 3.79였던 태 평가치가 0.3으로 떨어진다. 그러나 LMA와 SMA를 첨가하면 shari와 관계된 성질은 나빠지지만 numeri와 fukurami값이 다른 감각 평가치와 조화를 이룰 수 있는 수준으로 낮아지고 hari, shinayakasa, kishimi와 관련된 성질들이 개선되므로 태 평가치는 높아지게 된다. 또, LMA와 SMA의 분율이 낮을 때는 물수가 많은 LMA의 경우가 더 높은 태 평가치를 나타내었으며 분율이 높아지면 더 큰 축쇄를 가진 SMA를 첨가했을 때 더 높은 태 평가치를 나타냈다.

Table 1. Total hand values of silk fabrics grafted with MAm and LMA/SMA

	Total hand value
Control	3.79
MAm	0.30
5% LMA	2.19
10% LMA	2.51
15% LMA	3.11
5% SMA	1.78
10% SMA	2.78
15% SMA	3.58

Transformation equation : KN-302-SUMMER

4. 결론

견섬유의 그래프트에 의한 중량가공에 있어 가장 널리 사용되는 비닐 단량체인 methacrylamide와 공단량체로서 lauryl methacrylate, stearyl methacrylate를 혼합하여 그래프팅하고 직물의 촉감을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

methacrylamide의 그래프트율은 반응 온도 80℃, 개시제 농도 14%(o.w.f.), pH 4에서 가장 높았다.

lauryl methacrylate나 stearyl methacrylate를 혼합할 때 그 분율이 높아짐에 따라 그래프트율이 낮아지며 methacrylamide 단독으로 사용했을 때와 비교하여 촉감이 좋아짐을 확인하였다. 또 lauryl methacrylate에 비해 더 bulky한 측쇄를 가지고 있는 stearyl methacrylate가 촉감 개선에는 더 효과적이었다.

Kawabata Evaluation System으로 그래프트된 직물의 감각 평가치를 구한 결과 methacrylamide를 그래프트시켰을 때 shari와 관련된 성질은 향상되었으나 그 외에 hari, shinayakasa, kishimi등은 악화되었다. methacrylamide에 lauryl methacrylate나 stearyl methacrylate를 혼합한 결과 미처리 직물에 비해 악화되었던 hari, shinayakasa, kishimi등이 향상되어 태 평가치는 높아졌으며, 그 효과는 더 긴 측쇄를 가진 stearyl methacrylate의 경우에 더욱 효과적이었다.

5. 참고 문헌

1. M. Tsukada, N. Kasai, and G. Freddi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 885(1993).
2. M. Tsukada, N. Nakabayashi, H. Ishikawa, and G. Freddi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 2115(1991).
3. M. Tsukada and H. Shiozaki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 1289(1990).
4. M. Tsukada, G. Freddi, H. Shiozaki, and N. Pusch, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 593(1993).
5. K.C. Gupta and S.K. Gupta, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 2849(1987).
6. M. Tsukada, G. Freddi, P. Monti, A. Bertoluzza, and H. Shiozaki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 1835(1993).
7. M. Tsukada, G. Freddi, Y. Ishiguro, and H. Shiozaki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 1519(1993).
8. 신봉섭, 농학박사학위논문, 서울대학교 (1992).
9. "Silk and Color", Sandoz Ltd., pp.47-50.
10. S. Kawabata, "The Standardization and Analysis of Hand Evaluation", 2nd Ed., The Textile Machinery Society of Japan, Osaka, Japan(1980).

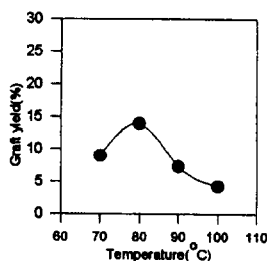


Fig. 1. Effect of temperature on graft yield.

Reaction condition : liquor ratio 1:100
MAM 150%(o.w.f.)
KPS 15%(o.w.f.)
reaction time 1 hr

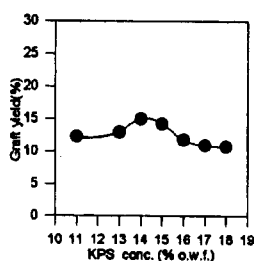


Fig. 2. Effect of KPS concentration on graft yield.

Reaction condition : liquor ratio 1:100
temp. 80 °C
MAM 150%(o.w.f.)
reaction time 1 hr

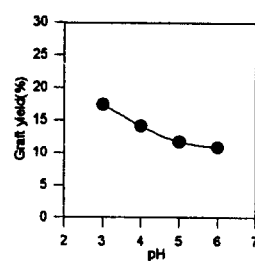


Fig. 3. Effect of pH on graft yield.

Reaction condition : liquor ratio 1:100
temp. 80°C
MAM 150%(o.w.f.)
KPS 14%(o.w.f.)
reaction time 1 hr

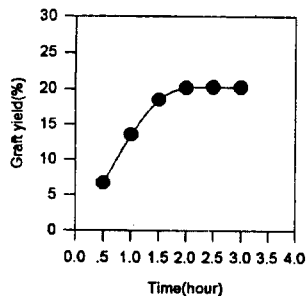


Fig. 4. Effect of the time on graft yield.

Reaction condition : liquor ratio 1:100
temp. 80 °C
MAM 150%(o.w.f.)
KPS 14%(o.w.f.)

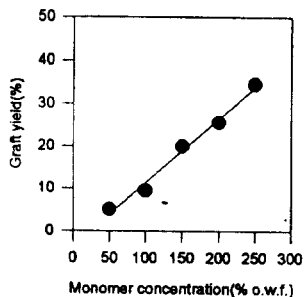


Fig. 5. Effect of monomer concentration on graft yield.

Reaction condition : liquor ratio 1:100
temp. 80°C
KPS 14%(o.w.f.)
reaction time 2 hr

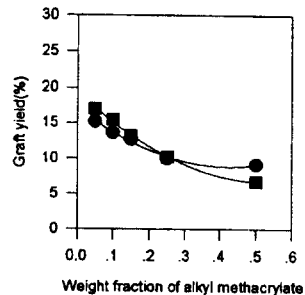


Fig. 6. Relationship between the weight fraction of alkyl methacrylate and graft yield.

● lauryl methacrylate
■ stearyl methacrylate
Reaction condition : liquor ratio 1:100
temp. 80°C
KPS 14%(o.w.f.)
reaction time 2 hr

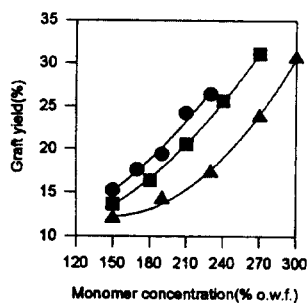


Fig. 7. Relationship between mixed monomer concentration and graft yield.

● MAM:LMA=0.95:0.05
■ MAM:LMA=0.90:0.10
▲ MAM:LMA=0.85:0.15

Reaction condition : liquor ratio 1:100
temp. 80 °C
KPS 14%(o.w.f.)
reaction time 2 hr

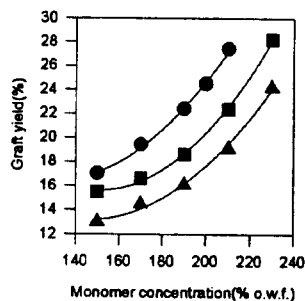


Fig. 8. Relationship between mixed monomer concentration and graft yield.

● MAM:SMA=0.95:0.05
■ MAM:SMA=0.90:0.10
▲ MAM:SMA=0.85:0.15

Reaction condition : liquor ratio 1:100
temp. 80°C
KPS 14%(o.w.f.)
reaction time 2 hr

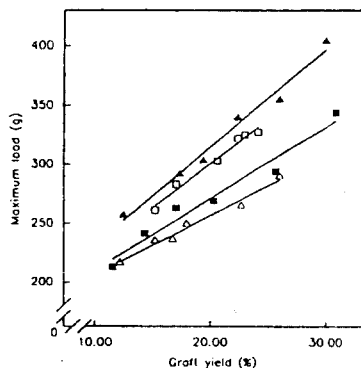


Fig. 9. Relationship between graft yield and maximum load

▲ LMA 0% □ LMA 5%
■ LMA 10% △ LMA 15%

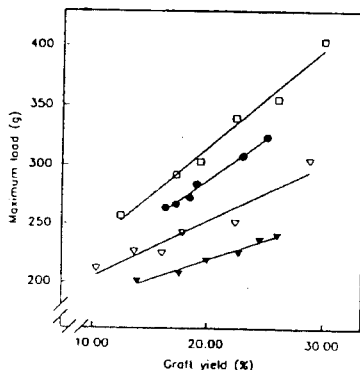


Fig. 10. Relationship between graft yield and maximum load.

□ SMA 0% ● SMA 5%
▽ SMA 10% ▼ SMA 15%