

# 전자빔가속기를 이용한 폴리프로필렌섬유의 개질

김 홍 제 , N. I. Shtanko, 임 용 진\*

한국염색기술연구소, 경북대학교 염색공학과\*

## 1. 서 론

고분자물질에 방사선을 조사하면 그 물질을 이루고 있는 분자내에 반응성이 매우 큰 활성 라디칼(radical)이 생성되며 여기에 여러 가지 기능성 단량체를 그래프트 시킴으로써 특수한 기능을 가진 고분자물질로 개질이 가능하다.

이 목적으로 사용가능한 방사선은 감마선( $\gamma$ -ray) 또는 엑스선(X-ray)과 같은 전자파와 알파선( $\alpha$ -ray) 또는 베타선( $\beta$ -ray)에 속하는 전자선(electron beam)을 들 수 있으며 안정성과 사용이 용이하므로 전자선의 공업적 활용에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이와 같은 방사선을 이용한 고분자 개질은 전조사법에 의한 그래프 기술이 가장 널리 사용되고 있으며 이때 조사된 고분자물질에 생성되는 라디칼과 라디칼이 공기중의 산소와 반응하여 형성되는 peroxide group이 단량체와의 그래프트중합에 참여하게 된다. 이과정에 생성되는 단일중합체의 생성을 최소화하는 것이 중요하며 이는 금속염을 첨가함으로써 최소화 할 수 있다고 알려져 있다.

따라서 이번 실험은 방사선원으로 전자선을 사용하여 소수성 섬유인 폴리프로필렌 부직포와 친수성 단량체인 아크릴산(acrylic acid)과 그래프팅을 전조사법에 의하여 실시하여 보았으며 이때, 단량체의 농도, 반응온도, 반응시간, 황산 및 금속염 등의 첨가에 따른 그래프 트 효율을 살펴보았다. 그래프팅된 폴리프로필렌 부직포의 흡습율을 측정하여 개질 후의 수분 흡수정도를 살펴보았으며 염기성 염료에 대한 염색성 또한 고찰하여 보았다.

## 2. 실험

### 2.1 시료 및 시약

본 실험에 사용한 폴리프로필렌 부직포는 (주)트레이-새한에서 생산된 중량  $120\text{g/m}^2$ , 평

균두께 0.52mm, 결정화도 65%의 폴리프로필렌 부직포를 사용하였으며 그래프트용으로 사용된 단량체 아크릴산(Acrylic acid)(일본 Junsei Chemical Co. LTD)은 별도의 정제과정 없이 사용하였다. 또한 중합시 첨가제로 사용한 Mohr's salt 및 황산은 1급시약을 사용하였다.

## 2.2 전자선 조사

본 실험에 사용한 전자선가속기는 삼성중공업에서 생산된 최대 에너지 1MeV의 전자선 가속기를 사용하였으며 시료의 전자선 조사는 컨베이어를 7.5m/min의 속도로 일정하게 이동시키며 공기 중에서 조사하였다. 이때 총 흡수선량은 전류량을 변화시키며 조절하였다.

## 2.3 그래프트반응

그래프트 반응은 미리 준비한 중합관에 단량체 용액 및 중합금지제를 넣은 후 전자선이 조사된 시료를 약 5cm×5cm로 절단하여 이를 반응관 내의 단량체 용액에 넣고 약 10분간 질소가스를 흘려 보내주어 반응관 내의 질소를 제거하였다. 이를 특정 온도로 고정된 항온조에 넣고 일정시간 동안 그래프트 반응을 실시하였다. 반응이 종료된 후 그래프트된 시료는 soxhlet 장치를 사용하여 증류수로 24시간 동안 추출하여 미반응된 단량체 및 생성된 단일중합체를 제거하였다.

$$\text{그래프트율(\%)} = \frac{W_g - W_0}{W_0} \times 100 \quad (1)$$

$W_g$  : 그래프트 중합된 시료무게,  $W_0$  : 그래프트 전의 시료 무게

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 흡수선량 및 보관시간에 따른 그래프트율의 변화 고찰.

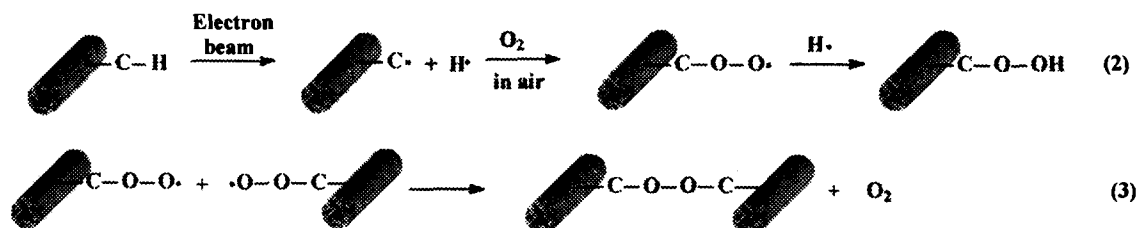


Fig. 1 Mechanism for formation of hydroperoxide and diperoxide group

Fig.1은 공기 중에서 전자빔을 조사할 경우 폴리프로필렌 부직포에 형성되는 과산화물의 생성과정을 보이고 있다. 이들은 일정 분해온도에서 열분해 하여 과산화 라디칼을 형성하게 되며 이를 기점으로 단량체와 그래프팅반응이 진행되게 된다.

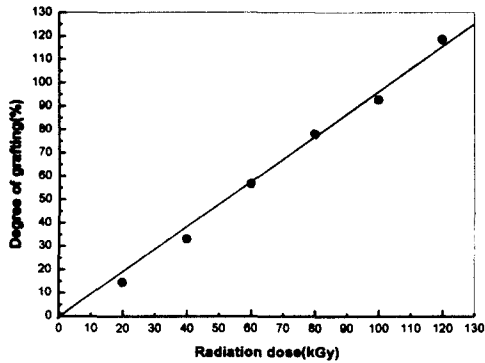


Fig. 2 Effect of dose on the degree of grafting of nonwoven PP fabric. (Dose rate:8kGy/sec, Acrylic acid:20 Vol.%, Mohr's salt: $1 \times 10^{-2}$  W.%, grafting temp & time. : 70°C, 2hr)

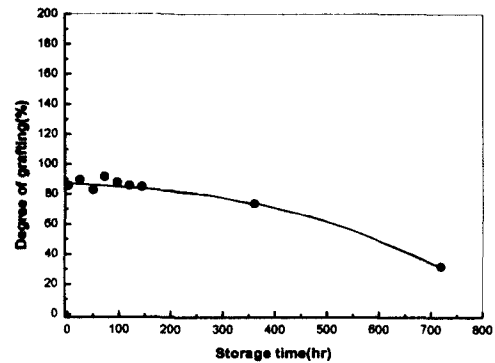


Fig. 3 Effect of storage time on the degree of grafting of nowoven PP fabric. (Stored at room temp., Dose:100kGy, Dose rate :8kGy/sec, Acrylic acid:20 Vol.%, Mohr's salt : $1 \times 10^{-2}$ W.%, Grafting temp. & time:70°C, 2hr)

그라프트율은 조사되는 선량이 증가할수록 증가하게되나 보관시간이 약 200시간이 지나면서 서서히 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 반응에 참여하는 그라프트 활성점들이 서서히 감소하기 때문이라 할 수 있으며 그라프트반응은 라디칼 및 과산화물에 의하여 진행되는데 일반적으로 과산화물은 상온에서 안정적인 활성종임을 고려할 때 반응에 참여하는 라디칼이 시간이 지남에 따라 점차 소멸되거나 일부가 안정적인 ROOH 이나 ROOH 형태로 전환되기 때문이라 할 수 있다<sup>1</sup>.

### 3.2 단량체의 농도 및 금속염의 첨가효과

Fig. 4는 첨가제를 포함하지 않은 단량체의 농도변화에 따른 그라프트율과 동일한 농도에서 Mohr's salt를  $5 \times 10^{-4}$  W.%를 첨가한 후의 그라프트율의 변화를 나타내고 있다. 그라프트율은 단량체의 농도가 증가함에 따라 서서히 증가됨을 볼 수 있다. 그러나 5 Vol% 의 저농도 범위를 제외한 동일 농도에서 첨가제인 Mohr's salt의 유무에 따라 그라프트율은 큰 차이를 볼 수 있는데 이는 중합과정중에 섬유와의 그라프트중합 뿐만 아니라 상당량의 단일

중합체가 생성된다는 것을 나타내고 있다. 따라서 이의 단일중합체의 발생을 억제시킴으로써 동일 농도에서 보다 높은 그래프트율을 얻을 수 있으며 이 단일중합체발생 억제제인 Mohr's salt의 농도에 따른 그래프트율에 대한 보다 자세한 고찰이 필요하다고 할 수 있다.

Figure 5는 10 Vol%, 15 Vol%, 20 Vol% 단량체 농도에서 Mohr's salt의 농도변화에 따른 그래프트율을 나타내고 있다. 각각의 단량체 농도에서 Mohr's salt  $5 \times 10^{-4}$  W%에서 최고의 그래프트율이 얻어짐을 알 수 있다. 그러나 Mohr's salt  $5 \times 10^{-4}$  W% 이상에서는 그래프트율이 오히려 서서히 감소됨을 볼 수 있는데 이는  $Fe^{+2}$  이온이 peroxide 그룹의 분해에 중요한 역할을 하게 되며 또한 다른 한편으로 아래와 같이 peroxide 그룹의 분해로부터 생성되는 그래프트중합의 활성종 또한 그 활성을 잃게 만드는 성질이 있기 때문이라고 할 수 있다.

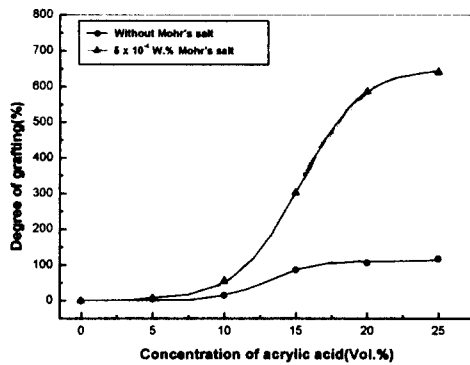
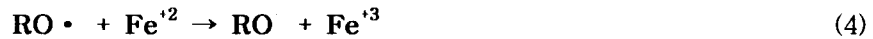


Fig. 4. Effect of acrylic acid concentration on the degree of grafting. Dose:100kGy, Dose rate: 8kGy/sec, Grafting temp. & time:70°C, 2hr.

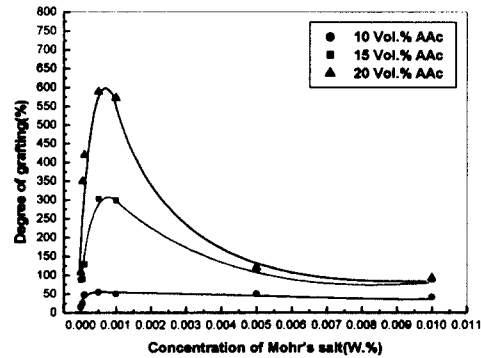


Fig. 5. Effect of Mohr's salt concentration on the degree of grafting. Dose:100kGy, Dose rate : 8kGy/sec, Grafting temp. & time:70°C, 2hr.

그래프트중합된 시료의 표면 구조변화를 살펴보기 위하여 전자현미경(SEM)을 사용하여 중합 전후 및 그래프트율에 따른 표면 구조의 변화를 살펴보았다.

사진 1을 통해서 그래프트율이 증가함에 따라 섬유 표면의 단면적이 증가되는 경향을 관찰할 수 있다. 중합 전의 섬유는 약  $20 \mu m$ 을 보이고 있으나 그래프트율이 56%인 시료는 약  $27 \mu m$ 로 증가되었음을 볼 수 있다.(84% -  $28 \mu m$ , 178% -  $31 \mu m$ ) 또한 중합 후의 섬유의 표면은 중합 전보다 균일해진 현상을 볼 수 있는데 이는 중합이 섬유내부 및 외부에서 균일하게 이루어 졌기 때문이라 할 수 있다.

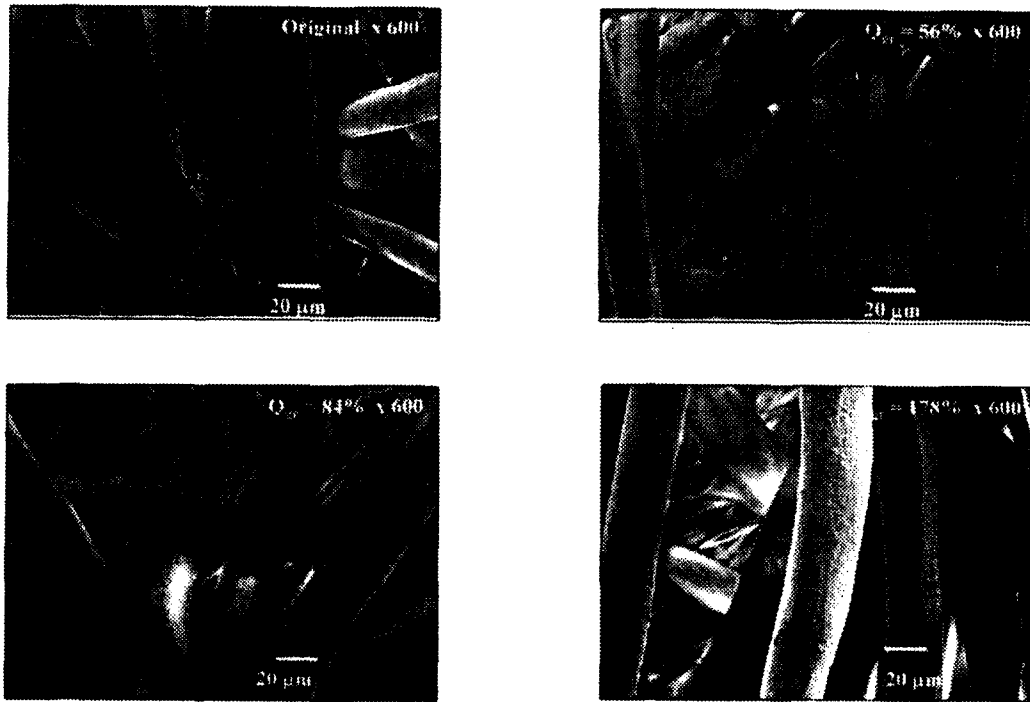


Photo. 1 Nonwoven PP fabric surface

Fig.6는 그라프트된 폴리프로필렌 부직포의 그라프트율에 따른 흡습율을 측정한 결과이다. 흡습율 측정을 위해 시료를 진공오븐에서 무게 변화가 없을 때까지 완전 건조시킨 후 각각 25℃ 에서 습도를 80%와 65%로 유지시킨 항온-항습기 내에서 2시간동안 방치한 후 이의 무게를 측정하여 흡습율을 측정하였으며 그 계산식은 다음과 같다.

$$\text{Moisture absorption}(\%) = \frac{(W_m - W_d)}{W_d} \times 100$$

대표적인 소수성 섬유인 폴리프로필렌 섬유가 그라프트율이 증가함에 따라서 흡습율 즉, 수분의 흡수능력이 점차 증가되는 결과를 보이고 있다. Fig. 7은 그라프트 중합된 폴리프로필렌 섬유의 그라프트율에 따른 염료의 염착량을 나타낸 것으로 염료는 Cationic Red 6B를 사용하여 염색실험을 실시하였다. 그라프트율이 증가함에 따라서 염료의 염착량 또한 증가하는 경향을 보이고 있으며 그라프트율이 80%정도에서는 그라프트율이 증가하여도 더 이상의 염착량의 증가는 보이지 않고 있다

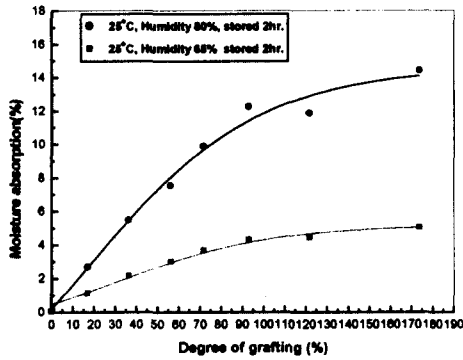


Fig. 6. Moisture absorption of nonwoven PP fabric

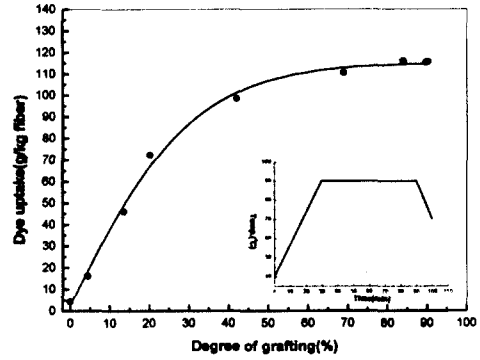


Fig. 7. Dyeing of grafted PP nonwoven fabric with cationic Red 6B. Fiber : grafted PP nonwoven fabric - 0.5g, Dye : Cationic Red 6B(C.I.Basic Violet 7, Purified) 0.2g/L, gram  $\epsilon$  purified : 136.45, pH : 5 acetate buffer, Liq. ratio 1:1000(50mL)

#### 4. 결론

전자선 조사시의 총 흡수선량은 폴리프로필렌 부직포 내의 라디칼 생성 수율에 직접적인 영향을 미치므로 조사선량이 증가함에 따라 그래프트율 또한 직선적으로 함께 증가하는 경향을 보이고 있다. 중합과정에서 단일중합체 또한 상당량 발생하게되며 이는 중합금제로 사용한 Mohr's salt의 양을 조절함으로써 단일중합체의 발생을 최대한 억제시킬 수 있는 것으로 나타났으나 반대로 일정량 이상에서는 단일중합체뿐만 아니라 그래프트중합의 활성종인 RO·까지 영향을 미치게 되므로 그래프트 중합 시 이의 선택은 중요하다고 할 수 있다. 본 실험에서는 Mohr's salt의 농도  $5 \times 10^{-4}$  W%에서 그래프트율이 최고임을 확인할 수 있었다.

#### 참고문헌

1. Jie Chen, Young Chang Nho and Jong Shin park, *Radiat. Phys. Chem.* Vol. 52, 201-206 (1998)
2. Thomas O'Neill, *J. Polym. Sci.*, 10, 569-580 (1972)
3. Isao Ishigaki, Takanobu Sugo, Keiji Senoo and Toshi Okada, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol.27, 1033-1041 (1982)
4. 마석일, *한국섬유공학회지*, 제16권, 4호, 55-65 (1997)