전자빔가속기를 이용한 폴리프로필렌섬유의 개질(II)

김 홍 제 , 이 기 풍, 임 용 진*
한국염색기술연구소, 경북대학교 염색공학과*

1. 서 론

폴리프로필렌섬유는 분자배열이 규칙적이며 강력, 내마모성, 내약품성 등이 뛰어난 기계적인 특성을 가지고 있으며 비중이 작아 자동차용 내장제 및 카펫, 가구용 커버 등 산업용 섬유로 널리 사용되고 있으나 대표적인 소수성 섬유로 염료와 결합할 수 있는 염착좌석을 지니지 못하여 흡습성 및 염색성의 결여로 인하여 그 사용이 제한되고 있다. 이러한 단점을 개선하기 위한 방법으로 방사시 염료와 결합할 수 있는 첨가제를 넣는 방법과 이에 여러 가지 단량체를 그라프트 공중합 시키는 방법이 연구되고 있으나 일반적으로 폴리프로필렌에 그라프트 공중합을 시키는 방법이 기존의 방사공정을 변화시키지 않으며 기존 제품을 그대로 이용할 수 있는 장점을 가지고 있으므로 이에 대한 연구가 보다 활발히 진행되고 있다. 폴리프로필렌의 그라프트 공중합에 관한 연구는 화학개시제 첨가법 및 자외선 등을 이용한 광개시법 등이 주로 사용되고 있으나 최근 들어 반응개시에 필요한 화학첨가제가 전혀 필요없으며 고순도의 제품 생산 등이 가능한 방사선을 이용한 그라프트 공중합에 관한 연구가 기존의 방법과 달리하여 진행되고 있다.

전보의 전자빔 가속기 이용한 폴리프로필렌 섬유의 개질(I)에서는 전자빔의 조사조건 및 중합조건에 따른 그라프트율의 변화에 대하여 보고한바 있다. 따라서 본 연구에서는 전자빔 조사 후의 폴리프로필렌 부직포에 대한 전기적, 구조적, 열적 특성변화에 대하여 zeta-potential 측정기 및 DSC, TGA 등을 사용하여 고찰하여 보았다. 또한 새로운 단량체로 acrylamide를 선정하여 전자빔의 조사조건 및 중합 조건에 따른 그라프트율의 변화를 살펴보았으며 이들 그라프트된 시료의 흡습성 및 염색성 등을 조사하였다.

2. 실 험

2.1 시료 및 시약

본 실험에 사용한 폴리프로필렌 부직포는 (주)토레이-새한에서 생산된 중량 120g/m^2, 평균두께 0.52mm의 폴리프로필렌 부직포를 사용하였으며 그라프트용으로 사용된 단량체 아크릴산(Acrylic acid)(일본 Junsei Chemical Co. LTD)과 아크릴아마이드(acrylamide)(독일, Merck KGaA, 64217)는 별도의 정제과정 없이 사용하였다. 또한 peroxide group의 농도측

정을 위하여 DPPH(1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl)(독일, Sigma Chemical Co.) 시약을 사용하였으며 중합시 첨가제로 사용한 Mohr's salt는 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 그라프트반응

그라프트 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 그라프트 반응을 실시하였다. 반응이 종료된 후 그라프팅된 시료는 soxhlet 장치를 사용하여 증류수로 24시간 동안 추출하여 미반응된 단량체 및 생성된 단일중합체를 제거하였다.

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

W_g : 그라프트 중합된 시료무게, W_0 : 그라프트 전의 시료 무게

2.4 결정화도 측정

질소 기류하에서 Perkin-Elmer DSC-7을 사용하여 승온속도 20℃/min로 20℃에서 250℃까지 승온시켜 얻어진 DSC thermograms 으로 다음 식에 의하여 결정화도를 산출하였다.

$$Crystallinity\ (\%) = \frac{\triangle H_f^*}{\triangle H_f^o} \times 100 \qquad (2)$$

$\triangle H_f^*$: 시료의 융해열 (cal/g)

$\triangle H_f^o$: 100% 결정 폴리프로필렌의 융해열 (cal/g)

3. 결과 및 고찰

3.1 전자빔 조사에 따른 Peroxide group의 농도 측정

전자빔을 포함한 방사선을 이용한 섬유 및 고분자의 그라프트 공중합은 섬유 및 고분자를 단량체에 먼저 침적시킨 후 방사선을 조사하는 동시조사법과 섬유 및 고분자에 먼저 방사선을 조사한 후 이를 단량체 용액에 침지시켜 반응시키는 전조사법이 있다. 이때 전조사법에

의한 그라프트 공중합은 전자빔 조사 시 형성되는 라디칼이 공기중의 산소와 반응하여 peroxide가 생성되며 이 peroxide 기는 일반적으로 상온에서 안정하여 장시간 보관이 용이하며 필요시 이를 단량체 용액에 침지 시킨 후 가열하면 이의 분해로부터 생성되는 라디칼이 반응을 진행시키게 된다[2]. 따라서 본 실험에서는 공기 중에서 전자빔을 폴리프로필렌 부직포에 조사한 후 이때 형성되는 peroxide기의 농도를 먼저 측정하여 보았다.

Fig.1은 공기 중에서 전자빔을 조사할 경우 폴리프로필렌 부직포에 형성되는 peroxide기의 생성과정을 보이고 있다. 이들은 일정 분해온도에서 열분해 하여 퍼옥시 라디칼(peroxy radical)을 형성하게 되며 이를 기점으로 단량체와 그라프트 반응이 진행되게 된다

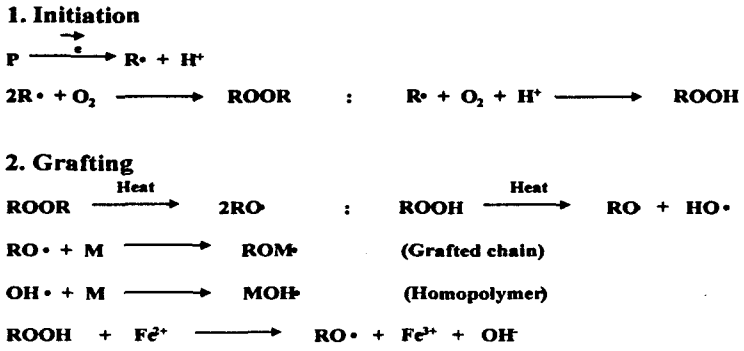

Fig. 1. Mechanism for preirradiation method.

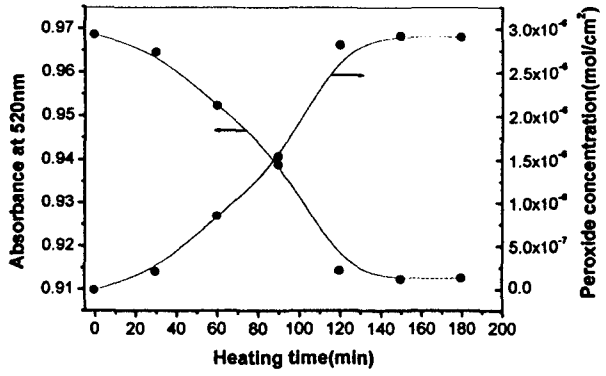

Fig. 2. Dependence of the peroxide concentration in irradiated PP nonwoven fabric.
(Preirradiation dose : 100kGy, Temperature : 70℃)

공기 중에서 전자빔 조사에 의한 섬유와 단량체간의 그라프트 공중합은 라디칼과 peroxide group을 활성점으로 하여 진행되는데 이때 형성되는 peroxide group의 양은 UV-Vis Spectroscopy 와 DPPH (1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl) 시약을 이용하여 측정이 가능하다[1]. Fig. 2.은 공기 중에서 100kGy로 전자빔을 조사한 폴리프로필렌 섬유를 DPPH의 벤젠용액에 침지 시키고 70℃로 가열할 때 DPPH의 소모에 의해 감소되는 520nm 흡광도의 시간적 변화를 보인 것으로 DPPH 농도 감소에 의한 흡광도의 감소는 DPPH 와 전자빔 조사에 의하여 폴리

프로필렌 섬유에 도입되는 peroxide group으로부터 생성되는 라디칼과의 반응에 의한 것으로 해석된다.즉, 전자빔 조사에 의해 폴리프로필렌 섬유에 peroxide group이 도입되며 가열에 의해 peroxide group의 -O-O- 결합이 해리되어 peroxide group 1개당 2개의 라디칼이 생성된다. 이 라디칼들은 DPPH의 안정한 라디칼과 반응하여 소진되며 peroxide group의 1개당 2개의 DPPH와 반응하여 DPPH 에 의한 520nm의 흡광도 감소를 가져오게 된다.

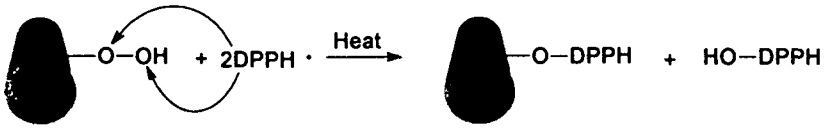

Fig. 3. Diagram of peroxide group decomposition and peroxide group and DPPH reaction.

Fig. 2 와 같이 흡광도는 처리 시간이 증가함에 따라 계속해서 감소하는 경향을 보이나 120분 후부터는 처리시간이 증가하여도 더 이상의 흡광도 변화는 관찰되지 않는다. 이는 전자빔 조사에 의해 폴리프로필렌 섬유에 도입된 peroxide group의 해리가 120분만에 완료됨을 의미하는 것으로 해석된다. 그러므로 흡광도 감소가 멈추어 곡선이 수평으로 되는 흡광도로부터 100kGy의 전자빔 조사에 의해 폴리프로필렌 섬유에 도입된 과산화물의 양을 계산할 수 있다. 따라서 100kGy의 전자빔 조사에 의해 폴리프로필렌 섬유에 도입된 전체 peroxide group의 양은 Fig. 2의 결과와 같이 약 2.91×10^{-6}mole/cm^2 정도의 peroxide group이 생성되었음을 알 수 있다.

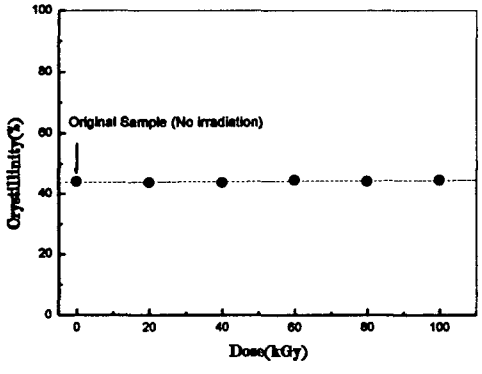

Fig.4. Crystallinity of original and EB irradiated nonwoven PP fabrics.

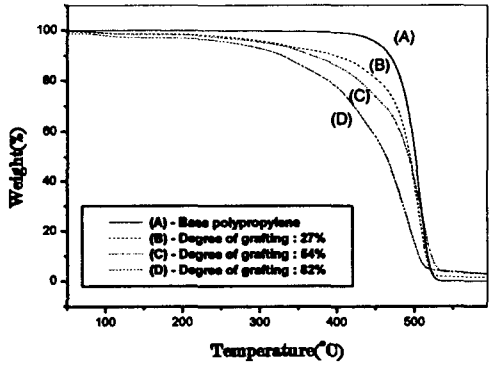

Fig. 5. The comparision of TGA curves of acrylic acid grafted nonwoven PP fabrics with various degree of grafting at heating rate 20℃/min.

Fig. 4는 폴리프로필렌 부직포에 전자빔을 조사할 경우 전자빔이 폴리프로필렌 부직포의 결정구조에 미치는 영향을 살펴본 것으로 전자빔의 조사선량이 20kGy에서 100kGy로 증가하여도 실험에 사용된 폴리프로필렌 부직포의 결정화도는 변화가 없는 것으로 나타났다. Tomlinson 과 Kline[3]는 DSC 측정 결과로부터 전자빔을 약 600Mrad(6,000kGy, 1rad=0.01Gy)의 조사선량으로 iPP(isotactic polypropylene)에 조사할 경우 융해열 및 결정화도의 저하가 관찰된다고 보고한 바 있는데 따라서 본 실험에 사용한 전자빔의 조사선량은 실험결과와 같이 폴리프로필렌 부직포의 결정화도에는 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다.

Fig. 5는 그라프트된 폴리프로필렌 부직포의 열안정성을 살펴본 것으로 그라프트율이 증가함에 따라 열안정은 감소하는 결과를 보이고 있는데 이는 그라프트 공중합이 진행됨에 따라 고분자 주사슬이 단량체와의 계속적인 접촉으로 인하여 일부사슬이 절단되거나 수소와 같은 분자들의 탈리 등으로 연속적인 라디칼 전이를 일으키게 되므로 고분자 고유의 특성을 잃어버리기 때문인 것으로 생각된다.

요 약

1. 100kGy로 조사된 폴리프로필렌 부직포에 도입된 peroxide기의 농도는 약 2.91×10^{-6}mole/cm^2 정도임을 알 수 있었다.
2. 조사선량 20kGy~100kGy 범위의 전자빔 조사시 DSC를 이용한 열분석결과 폴리프로필렌 부직포의 결정화도는 큰 변화가 없었다.
3. 그라프트율이 증가함에 따라 폴리프로필렌 부직포의 열분해 온도는 저하되는 경향을 보였다.

참고문헌

1. M.Suzuki, A.Kishida, H.Iwata, Y.Ikada, *Macromolecules,* 1986, 19, 1804-1808
2. 마석일, *한국섬유공학회지*, 제16권, 4호, 55-65 (1997)
3. Malcolm Dole, *The radiation Chemistry of Macromolecules,* Vol. II, 23 (1972)