

Vinyl單量體의 silk graft重合

南重熙·馬錫一·李良厚

서울대학교 農科大學

Graft Polymerization of vinyl monomers onto silk

Joong Hee Nahm, Souck Il Mah, Yang Hoo Lee

College of Agriculture, Seoul National University

SUMMARY

Graft polymerization of vinyl monomers onto silk were carried out in aqueous medium using ceric salt as an initiator, and discussed about the mechanical properties of silk.

The results obtained are summarized as follows:

1. Percent grafting is greatly enhanced by the increasing of the temperature.
2. Effect of percent grafting is in the order of methyl methacrylate, and vinyl acetate.
3. Strength is decreased in the high grafted silk, and elongation is increased in the low grafted silk.

緒 言

絹의 graft加工은 防繭性, 熱 set性의 向上, 織度の 增大, bulkness性의 效果가 있어서 많은 研究⁽¹⁻¹⁶⁾가 遂行되어왔다.

從來의 graft加工法中에서 vinyl單量體에 依한 graft重合加工法은 開始劑를 基準으로 區分할 경우는 放射線^(2,3), 過黃酸鹽⁽¹⁰⁾, tributyl boron⁽⁸⁾, 紫外線照射法^(4,5), Ce鹽^(1,16), 等에 依한 graft重合方法을 들 수 있다.

또한 methyl methacrylate⁽¹⁰⁾와 같은 水溶性인 vinyl單量體에 依한 均質系 graft重合方法과 styrene⁽⁷⁾과 같은 乳化系에 依한 graft重合方法이 알려져 왔다.

그러나 絹과 vinyl單量體와의 graft重合에 있어서 重合開始劑로서 Ce^{IV}鹽을 使用하여 絹의 特性을 研究報告된 것은 많지가 않다.

本研究은 Ce^{IV}鹽을 開始劑로 使用하여 絹에 methyl methacrylate(以下 M. M. A로 함)와 vinyl acetate(以下 V,Ac)을 水系로 graft重合시켰을 경우에 있어서 絹에 미치는 影響을 檢討하여 몇가지 結果를 報告한다.

I. 實 驗

1) 試 料

本試驗에 供試된 試料은 21 D 400回 生絲檢査用 織度絲와 同一 織度絲를 實行方法에 따라서 精練處理된 精練絹絲로 하였다.

2) 試 藥

Graft重合에 使用된 單量體는 methyl methacrylate (M.M.A)와 vinyl acetate(V, Ac)이고 이들 試藥은 widmyer型蒸留裝置를 利用하여 減壓蒸留한 精製品으로 處理하였다.

重合開始劑로서는 ceric ammonium nitrate(Ce^{IV}) 一級品으로 1 mol의 硝酸을 포함한 M/10-Ce鹽 水溶液을 만들어 使用하였다.⁽¹⁶⁾

3) Graft重合方法

Graft重合은 500ml들이 圓型三口 flask에 試料 0.5g를 精秤하여 넣고, 이것에 所定量의 물과 各各의 單量體를 넣은 다음 加熱하여 目的溫度에 達한 即時 開始

劑를 加하였다.

한편으로는 窒素를 flask內에 連結시켜 窒素雰圍氣中에서 graft重合시켰다.

Graft重合에 있어서 浴比는 1:100으로 하였고 試料量에 對하여 單量體의 量은 5ml로 하였다.

重合停止劑로서 hydroquinone을 使用하였으며 重合이 完了된 後의 重合體는 多量의 methanol中에 投入하였다. (18)

4) 後處理

重合後의 試料는 溫水에 滌구어 씻고 風乾시킨 다음 乾燥器(95°C)中에서 乾燥하여 脂肪抽出器로 非重合單量體를 抽出하되 溶劑로서는 acetone을 使用하였다.

Graft率은 graft에 依한 試料의 重量增加로 부터 다음 式에 따라서 計算하였다. (19)

Graft率(%)

$$= \frac{\text{Graft重合에 의한 試料의 重量增加分}}{\text{未 graft重合試料의 重量}} \times 100$$

5) 強力, 伸度測定

本測定에 있어서 室溫에서 Shimazu製 autograph S-100型을 使用하였고 試料長 20cm, chart speed 30cm로 하였으며 強力은 chart에서 直接, 伸度는 다음式에 따라서 算出하였다.

$$\text{伸度}(\%) = \frac{S(\text{mm}) \times \frac{H.S}{C.S}}{L(\text{mm}) + R(\text{mm}) \times \frac{H.S}{C.S}} \times 100$$

S; Strain at breaking point

H. S; Cross head speed

C. S; Chart speed

L; Length of test piece

R; Relaxation.

II. 結果 및 考察

1) 溫度 및 試料別 graft率

Ce^{IV}鹽을 開始劑로 하여 均質系인 M. M. A와 V, Ac를 生絲와 精練絹絲에 對하여 處理溫度를 變化시켜 graft重合시킨 結果는 fig. 1과 같다.

즉 graft重合溫度가 높아지는데 따라서 graft率은 增加하였고, 試料別로 보면 精練絹絲에서 보다 生絲에서 的 重合率이 높은 傾向을 나타내고 있다.

中島⁽¹⁰⁾, 小嶋⁽⁸⁾ 등은 重合開始劑로서 potassium persulfate와 tributyl boron을 使用했을 경우에 있어서 各各 同一한 重合條件中 溫度의 影響에 對하여 檢討하였다. 即 溫度가 上昇하는데 따라서 graft率은 增大하

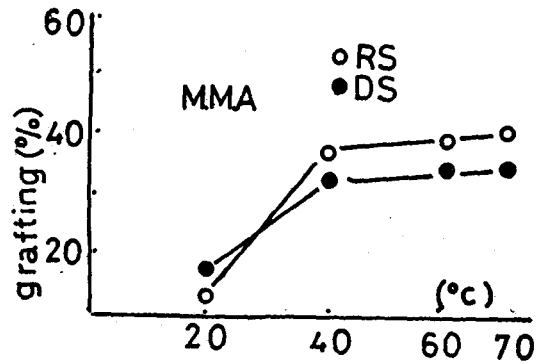


Fig. 1. Effects of polymerization temperature on the grafting (M. M. A)

RS→Raw silk, DS→Degummed silk

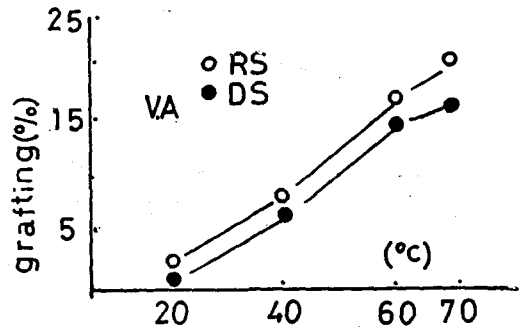


Fig. 2. Effects of polymerization temperature on the grafting (V, Ac)

RS: Raw silk DS: Degummed silk

여 가지만 50°C程度에서 平衡狀態로 되는데, 特히 高溫에서의 重合은 homopolymer가 形成되어 graft効率과 graft活性이 低下⁽⁸⁾한다고 하였다.

本實驗의 結果로 미루어 보아 重合溫度에 있어서는 graft率을 向上시키기 위하여는 40~70°C程度가 適合하다고 생각된다.

그 理由는 40°C 以下에서는 graft率이 적었었지만 40~70°C 범위 內에서는 溫度上昇에 따른 graft率의 增加率이 크지 않았고 70°C 以上이 되면 生絲인 경우에는 水溶性의 絹物質이 溶出될 수 있기 때문이다.

위의 같은 結果는 M. M. A와 V, Ac에서 같은 傾向을 나타내고 있다. (Fig. 1, 2)

單量體別 즉 M. M. A와 V, Ac間에 있어서의 生絲 및 精練絹絲에 對한 graft率은 M, M, A가 35~40%인데 對하여 V, Ac는 15~17%로서 V, Ac處理가 graft率이 低下하는 傾向이었다.

이러한 結果는 重合系의 Ph가 낮으면 重合率이 低下하는 것으로 알려졌다. (16)

高橋⁽¹⁶⁾(1976)은 graft重合活性은 單量體의 種類, 化

學的反應性, 水에 對한 親和性 및 纖維素에의 擴散性에 따라서 影響되며, 被重合體와 極性이 높은 單量體 사이에 相互作用이 있으면 重合活性에 차이가 있다고 하는데 이에 對하여는 後述키로 한다.

試料別 즉 生絲와 精練絹絲에 對한 graft率은 M. M. A 및 V, Ac의 어느 경우나 生絲의 graft率이 높은 傾向이었다.

Imoto⁽⁶⁾(1966)는 高分子化合物은 水의 存在下에서 M. M. A의 graft重合을 촉진시키고 물과 M. M. A 및 高分子化合物(silk) 사이의 錯體가 形成되고 이러한 結果로 radical이 形成되며 graft反應이 일어난다고 하였다.

또 graft化에는 絹의 膨潤이 있어야 하는데 水는 絹의 膨潤을 일으키며 膨潤되지 않은 絹은 graft化가 일어나지 않는다고 하였다.

따라서 水和된 絹은 錯體의 形成이 쉬워지고 M. M. A의 침입이 容易하다고 하였다.

위에서와 같은 結果로 보면 精練絹絲가 生絲의 경우보다도 水和가 어렵기 때문에 生絲의 graft率이 높은 것으로 생각된다.

2) Graft重合試料의 物理的性質

Graft 重合試料의 強力伸度는 fig. 3, 4, 5, 6에 表示한 바와 같다.

強力의 경우 重合溫度의 上昇(20~70°C)에 따라서 즉 重合率의 增加에 따라서 強力은 低下하는 것으로 나타났다.

이러한 結果는 taffeta織物에 對하여 調査한 中島⁽¹⁰⁾ 및 紡績絲를 原絲로 한 spun silk fabric에 對한 處⁽¹³⁾의 結果와 一致하는 傾向이다.

強度의 減少는 graft에 의한 重量增加에 따른 것으로 graft處理前 試料의 굵기에 基準하면 強力의 減少

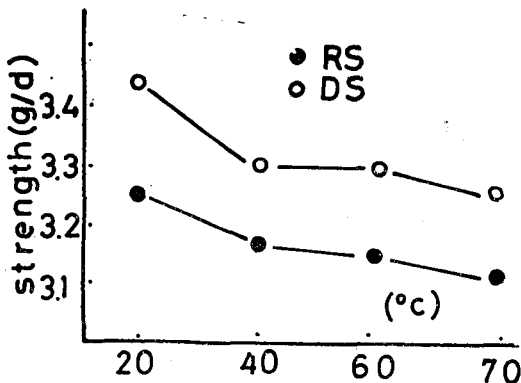


Fig. 3. Effects of grafting on the strength of silk threads (M. M. A)
R.S: Raw silk, DS: Degummed silk,

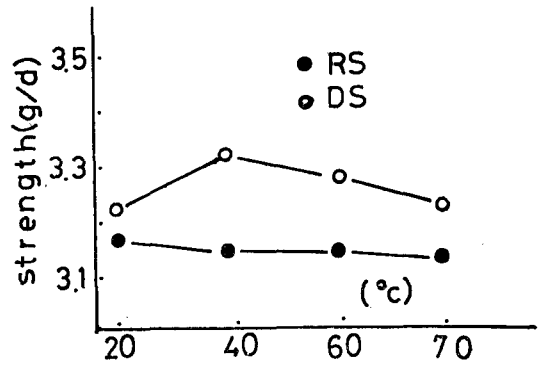


Fig. 4. Effects of grafting on the strength of silk threads (V, Ac)
RS: Raw silk, DS: Degummed Silk.

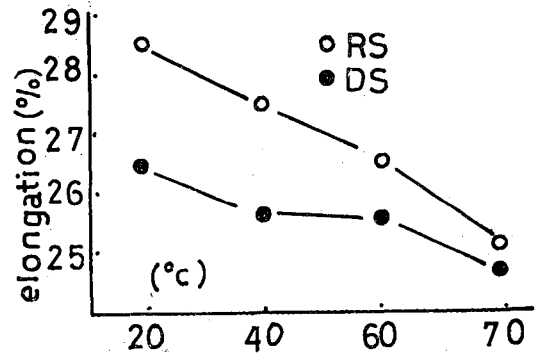


Fig. 5. Effects of grafting of the elongation of silk threads (M.M.A)
RS: Raw silk, DS: Degummed silk

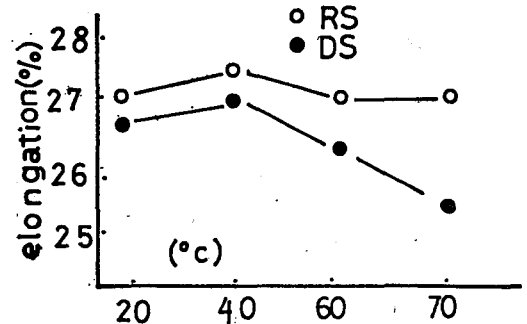


Fig. 6. Effects of grafting of the elongation of silk threads (V, Ac)
RS: Raw silk, DS: Degummed silk

라고도 할 수 없다.

또한 伸度에 있어서도 graft率의 增加에 따라서 減少하는 傾向이었다.

中島⁽¹⁰⁾는 數種의 單量體를 處理하여 伸度의 變化를 調査한 結果 經絲方向의 伸度는 低 graft率(10%內外)

에서는 23%, 高 graft率(40~50%)에서는 25%를 나타내었고 이러한 伸度の變化는 單量體의 種類에 따라서 차이가 있다고 하였다.

本實驗의 결과 V, Ac로 處理한 경우가 M. M. A處理區의 경우 보다 graft率의 增加에 따른 伸度の 減少率이 적었는데 이러한 현상은 graft率이 M. M. A > V, Ac인 때문이라고 생각되고, graft率의 增加에 따른 伸度の 減少傾向⁽¹⁰⁾과는 一致하고 있다.

그러나 單量體別(M. M. A 및 V, Ac) 및 graft率別各處區에 있어서 伸度分布는 24% 以上으로서 生絲檢査에서 나타나는 20%보다 높은 傾向이었는데 그 增加原因에 對하여는 다시 檢査코져 한다.

結 論

Ce^{IV}鹽을 開始劑로 M. M. A와 V, Ac를 絹에 graft重合시키고 이들에 對한 機械的인 性질을 검토한 바 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 全 graft率은 處理溫度가 上昇하는데 따라서 增加하나 40~70°C가 適合하다.

2. Methyl methacrylate의 graft率이 vinyl acetate보다 높다.

3. graft된 絹의 強力은 graft率이 增加되는데 따라서 減少하고 低 graft絹의 伸도가 큰 傾向이다.

引 用 文 獻

- (1) 趙義煥 外(1976): Ce^{IV} Ion에 의한 methyl methacryl amide에 의한 silk의 graft 重合, 大韓化學會誌, 20, 299.
- (2) 榎本睦 外(1963): 絹への graft 重合에 關する研究 I. 放射線による 絹への methyl methacrylate의 graft重合, 蠶絲研究, 47, 99-103.
- (3) 榎本睦 外(1963): 絹への graft重合에 關する研究 II. 放射線 graft重合에 關與する 아미노酸, 蠶絲研究, 47, 104-109.
- (4) 今丸濱 外(1970): 絹纖維의 graft 重合에 關する研究. I. 紫外線照射による絹纖維의 styrene graft 重合, 日本蠶絲學雜誌, 39(4), 248-252.
- (5) 今丸濱 外(1972): 絹纖維의 graft 重合에 關する研究. II. 紫外線照射による絹纖維의 methyl methacrylate graft 重合, 日本蠶絲學雜誌, 41(3), 197-201.
- (6) Imoto M. et al (1966): Vinyl polymerization C×L III radical polymerization of methyl methacrylate on cellulose and silk in the absence of inhibitions. Macro mol. Chem, 9874.
- (7) 北村愛夫(1965): 絹纖維への styrene graft 乳重合における 乳化機構について. 日本蠶絲學雜誌 32(2), 59-65.
- (8) 小嶋邦晴(1972): Tributyl boron による silk의 graft重合. 日本化學會誌, 1943.
- (9) 後藤四男(1974): 絹用 sericin 變性生絲의 加工法의 研究, 柔軟化生絲에 對する graft 重合加工效果 について, 日本農工大 研究報告集錄(農學編 I), 220-221.
- (10) 中島正己, 榎本睦 外(1968): 絹への graft 重合에 關する研究, III. 重合開始劑による acryl 酸 ester 의 graft 重合에 について. 蠶絲研究, 66, 107-116.
- (11) 難波征太郎(1973): Styrene-methyl methacrylate 共 graft 重合絹絲의 摩擦帶電性, 日本蠶絲學雜誌, 42(1), 70-73.
- (12) 難波征太郎(1974): Sulfon glycidyl-methacrylate draft 重合絹絲의 摩擦帶電性, 日本蠶絲學雜誌, 43(1), 45-50.
- (13) 盧鳴翼 外(1977): Polyalanine의 graft에 의한 絹織物의 高級化에 關한 研究, 韓國纖維工學會誌, 14(4), 1-6.
- (14) 坂井悅郎 外(1974): Styrene graft 絹絲에 關する 枝의 分子量と 力學的性質, 日本蠶絲學雜誌, 43(6), 478-482.
- (15) 佐佐木清文 外(1973): Glycidyl-methacrylate 共重合絹絲의 摩擦帶電性, 日本蠶絲學雜誌, 42(5), 393-397.
- (16) 高橋璋 外(1976): 셀로스への 아크리로나이트릴과 種種의 vinyl 모노마의 graft共重合, 日本纖維學會誌, 32(7), 307-311.