

# Graft 共重合物の 光褪色에 關한 研究(第 1 報)

—白色度 變化에 對하여—

趙 慶 來

東洲女子專門大學 家政科

## A Study on the Photofade of Graft Copolymer (Part I)

—for variance of whiteness—

Kyung Rae, Cho

Dept. of Home Economics, Dong-Ju Women's Junior College

(82. 8. 25 접수)

### Abstract

Variance of whiteness after graft copolymerization of acrylonitrile, methylmethacrylate and acrylamide onto bleached cellulose [using Ce(IV) salt as initiators and the effect of homopolymer on the grafted fibers by photo-irradiation were studied. Also, the development of Yellowing were determined after carbon-arc radiation in a Fade-o-meter.

The results were as follows:

- (1) Variation of whiteness of grafted cellulose fibers were influenced by graft-ratio, Inorganic-Organic Balance (IOB) of functional group in used monomers and adhering homopolymers on the grafted fibers.
- (2) Yellowing was not affected by the concentration of Ceric Ammonium Nitrate directly during reaction (eg.  $0.008 > 0.006 > 0.014$  M).

### I. 緒 論

Cellulose 纖維는 天然纖維 特有의 많은 長點이 있으나, 또한 物理 및 化學的으로 몇몇의 缺點도 갖고있다. 특히 綿纖維는 內衣用으로 着用되는 경우가 많아 皮膚의 皮脂腺에서 排出되는 分泌物에 依한 汚染으로 變色하거나<sup>1)</sup>, 洗濯 혹은 織物處理用 樹脂, 藥劑等으로 因히 黃變하는 性質이 크다.<sup>2)</sup>

Cellulose 纖維의 各種 缺點을 補完하기 위해 纖維上에 많은 處理가 行해졌는데, 적당한 開始劑를 使用하여 Vinyl 單量體를 graft 共重合 시키는 것도 그 中の 하나이다.

最近엔 合成纖維<sup>3-5)</sup>나 Silk<sup>6)</sup>等에 單量體를 graft 시

켜 그것의 染色性에 關한 研究도 報告되어지고 있다. 그런데 染色特性中 褪色的 問題도 實用上 重要한 消費性能의 하나로 取扱되어져야 할것이나 여기에 對한 報告는 그다지 많이 찾아볼 수 없다.

纖維上에 染着된 染料의 光褪色理論은 多樣한데<sup>7)</sup>, 光에 依한 輻射의 側面에서 보면 光分解와 感光作用으로 해석할 수 있다.<sup>8)</sup> 여기서 重要視 되어지는 것은 纖維基質의 化學構造이다. 따라서 새로운 高分子物質을 本來의 高分子에 結合시키는 graft 共重合물에 있어서도 光褪色舉動은 本來의 基質과 差異가 있을 것이다.

graft 된 纖維의 染色物에 있어서 光에 依한 褪色은 ① 纖維에 graft 된 高分子 末端基나 構造의 영향, ② graft 된 高分子와 染料間의 結合構造의 영향, ③ 그밖의 外部의 要因의 영향等으로 大別하여 그 원인을 생

Table 1. Characteristics of specimen

weave	thickness (mm)	weight (g/cm <sup>2</sup> ·10 <sup>-2</sup> )	fabric count		Ne	
			w.p/cm	w.f/cm	w.p	w.f
plain	0.236	1.784	30	26	30	34

자해 볼 수 있을 것이다.

만약 graft 된 高分子와 染料間의 영향外에, graft 된 高分子自體가 光褪色의 要因이 된다면, 全體의 光褪色에 上昇作用으로 舉動할수도 있을 것이다. 그러므로 本研究에서는 graft 시킨 綿纖維의 染色堅牢도를 考察하기에 앞서, 우선 graft가 變色の 要因이 될 수 있는지의 與否를 알기위해, 常用되어온 몇가지 單量體물 Ce<sup>4+</sup>으로 開始시켜, 그것의 graft 生成物을 未染色狀態에서 光照射에 依한 白色度變化를 檢討하였다.

## II. 實 驗

### 1. 試料 및 試藥

#### 1) 纖 維

市販되고있는 綿織物(옥양목)을 溶比 1 : 50 에서 sodium hydroxide 3%, sodium carbonate 1%, sodium silicate 0.5%, wetting agent (Lissapol D) 0.05% 로 30 분 동안 boiling 處理한 다음 蒸溜水로 充分히 洗滌하고 風乾 하였다.

處理 後의 試料 綿織物의 特性은 Table 1 과 같다.

#### 2) Monomer

(i) Acrylonitrile (以下 AN, kokusan 1 級) : 1 mole 의 AN 을 5% NaOH 水溶液 30 ml 로 씻은후 5% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 水溶液으로 中和시키고 이것을 다시 증류수로 씻은 다음, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 를 多量 添加하여 密封하였다가 여과시켜 AN 속의 hydroquinone 을 除去했다. 이것을 냉장고에 보관해두었다가 使用하였다.

(ii) Methyl Methacrylate (以下 MMA, shinyo 特級) : 5% NaOH 로 씻고, 다시 증류수로 洗滌한 다음 anhydrous sodium sulphate 存在下에서 乾燥시키고 眞空中에서 증류하였다.

(iii) Acrylamide (以下 AM, kokusan 1 級) : Benzene-acetone 에 依해 再結晶하였다.

#### 3) 開始劑

Ceric Ammonium Nitrate (以下 CAN, Hayashi 特級)를 1% HNO<sub>3</sub> 로 酸性化하여 使用하였다.

## 2. 實驗方法

### 1) Graft 共重合

4 口 flask 에 교반기, 온도계, N<sub>2</sub>-gas 투입관을 연결시키고 試料取出口를 통해 0.006M 의 CAN 溶液을 넣은 다음 纖維 6g 을 10 分間 浸漬시켰다. 이때 溶比는 1 : 30으로 하였다. Katai 等<sup>9)</sup>의 方法에 따라 精製한 N<sub>2</sub>-gas 를 溶液 下에서 氣泡를 形成하도록 공급하면서 monomer 를 添加하고 AN 과 AM 은 40°C 에서 MMA 는 60°C 에서 反應시켰다. 一定時間이 경과한 後 N<sub>2</sub>-gas 의 흐름을 中止시키고 Homopolymer 를 除去하기 위해 AN 은 DMF 로 MMA 는 acetone, 그리고 AM 은 熱水로 72時間 soxhlet 抽出을 하였다.

한편 纖維에 느슨하게 附着한 Homopolymer 에 依한 白色度變化를 檢討하기 위해 soxhlet 의 siphon 回數에 相當한 間격을 두고 處理하여 重量減少가 더 以上 進行되지 않는 時를 基準으로 纖維上的 Homopolymer 附着率을 算出 하였다.

Homopolymer 抽出이 끝난 試料는 증류수로 씻은 後 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 存在下의 眞空乾燥機內에서 乾燥 시켰다.

Graft 率과 Homopolymer 附着率은 다음 式에 依해 求하였다.

$$\text{True grafting yield } A\% = \left(\frac{[G-Z]}{Z}\right) \cdot 100$$

$$\text{Homopolymer on the copolymer } H\% = \left(\frac{[S-G]}{G}\right) \cdot 100$$

단, G: solvent 抽出後의 試料重量, Z: 本來試料重量  
S: 每回 siphon 後의 試料重量

### 2) CAN 에 依한 處理

CAN 開始濃도가 白色度變化에 미치는 影響을 檢討하기위해 0.006~0.014M 의 범위에서 0~50 分間 試料를 處理한 後 餘分の 液을 搾고 風乾 하였다.

### 3) 光照射 및 白色度 測定

試料에 對한 光照射은 carbon-arc-fadeometer (Atlas Electric Devices Co, Ltd. USA)를 使用하여 各 時間別로 照射하였다. 이때 fade-o-meter 內의 black panel 의 表面溫度가 65°C 가 超過되지 않도록 하였다.

光照射가 끝난 試料는 Color and Color difference

meter (ND-K 6B Type 2704, Nippon)를 사용하여測定했다.

白色도는 CIE 방식에 따른 Hunter 白色도를 XYZ 系에 있어서 3자극치를 L, a, b로 變換하여 다음 式에 따라 求했다.

$$W(Lab) = 100 - \{(100 - L)^2 + a^2 + b^2\}^{1/2}$$

### Ⅲ. 結果 및 考察

#### 1. Graft 率에 따른 白色度 變化

Fig. 1~Fig. 3은 各 monomer 別로 graft 率에 對한 白色度の 變化를 나타낸 것이다.

Fig. 1에서 알 수 있듯이 未處理 白布가 光照射 2時間에 約 5%정도의 白色度低下가 있는 後 完만한 經사를 나타내고 있는데 反해, PAN-Cellulose는 光照射前엔 오히려 本來의 白布보다 白色도가 약간 增加한 狀態에서 光照射 8時間이 되자 급격히 白色度の 低下가 일어나고 있다.

根來<sup>11)</sup>의 報告에 따르면 Cellulose 中の hydroxyl 基를 部分的 或은 完全히 block 한 Cellulose 에서도 黃變이 일어난다고 하였다. 즉, 光褪色의 要因中 하나인 纖維의 親水性이 다른 化合物에 依해 置換되더라도 置換된 化合物의 末端基가 다시 光褪色에 關여하게 되는 것

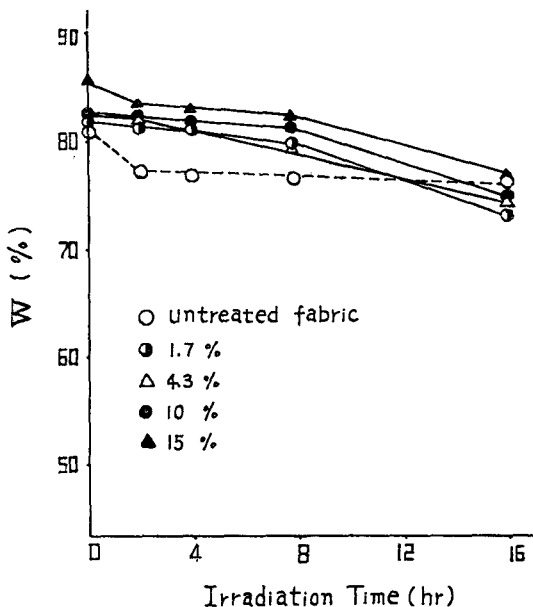


Fig. 1. Whiteness vs Irradiation on PAN-Graft Cellulose.

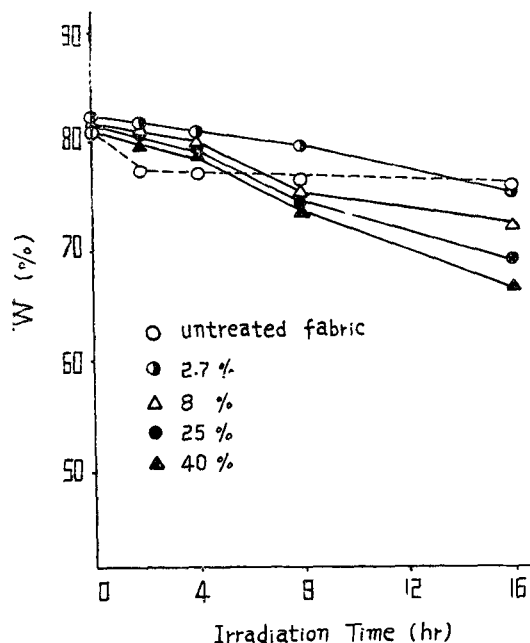


Fig. 2. Whiteness vs Irradiation on PMMA-Graft Cellulose.

이다.

따라서 置換된 化合物의 末端基가 親水혹은 疎水性을 지녔느냐에 따라 褪色舉動에 差가 생긴다고 볼 수 있다.

一般的으로 置換基의 親疎水의 關係는 IOB 值로써 表示되어지고 있다.<sup>11)</sup>

PAN의 末端基 -CN은 有機性점 無機性<sup>12)</sup>의 값을 가지는 것으로 다른 置換基에 比해 親水性質이 높지 못하다. 이것이 主鎖炭化水素와의 結合으로 PAN全體의 IOB 值가 더욱 낮아지며 따라서 親水性도 낮아지게 될 것이다. 이것은 Fig. 1에서 처럼 graft 率이 높을수록 褪色되는 정도가 낮아지는 現象을 說明해줄 수 있다.

Fig. 2와 Fig. 3은 各各 PMMA- 및 PAM-Cellulose의 graft 率에 따른 白色度 變化를 나타낸 것이다.

여기선 PAN-Cellulose와 달리 graft 率이 增加함에 따라 白色度の 低下가 增大하였다. PMMA-와 PAM-Cellulose를 比較해보면 PMMA의 경우 8%, 25%, 40%의 graft 增加에 따라 白色度 低下幅은 그다지 크지 않았으나 PAM은 그 幅이 크게 나타났으며 특히 비슷한 graft 率(PMMA 25%, PAM 28%)에서 PAM-Cellulose의 경우가 큰 白色度 低下를 나타내고 있다.

이것의 理由는 역시 PAM-쪽이 親水性이 큰 amino

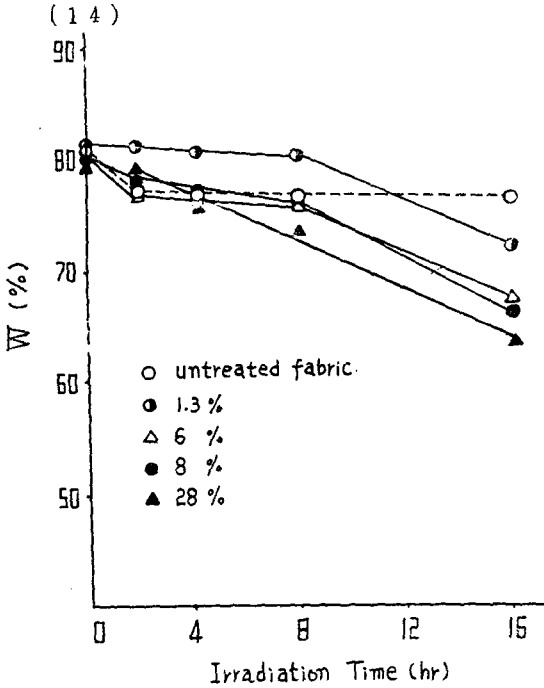


Fig. 3. Whiteness vs Irradiation on PAM-Graft Cellulose.

基團 포함하고 있기 때문이라 생각한다. ( $-NH_2$  70 +  $>C=O$  65)  $-COOR$  60)

2. Homopolymer 殘存量에 따른 白色度 變化

Fig. 4~Fig. 6은 graft된 纖維中에 殘存하는 Ho-

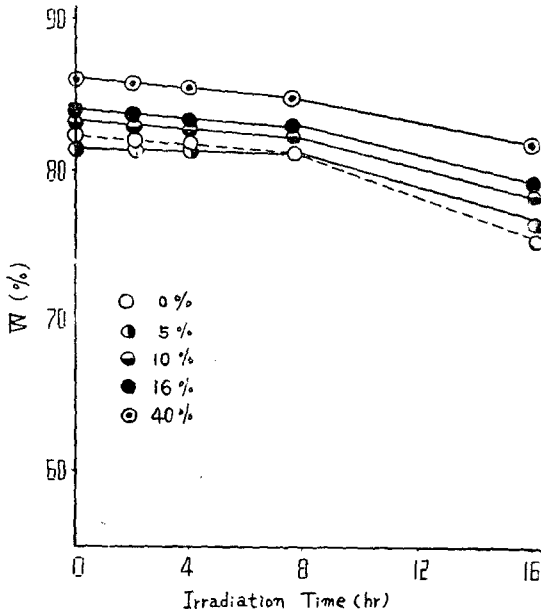


Fig. 4. The effects of PAN homopolymer on Whiteness of PAN-Graft Cellulose.

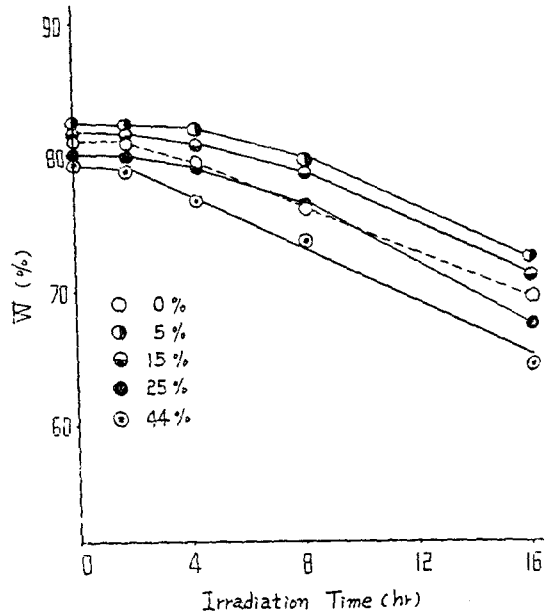


Fig. 5. The effects of PMMA homopolymer on Whiteness of PAN-Graft Cellulose.

mopolymer가 白色度 變化에 어떠한 영향을 미치는지를 알아보기 위한 實驗結果를 나타낸 것이다.

Fig. 4에서 PAN의 Homopolymer의 纖維中 殘存量은 白色度 變化에 크게 영향을 주지 않았다. 오히려 過量의 Homopolymer (40%)가 存在하는 경우는 16時

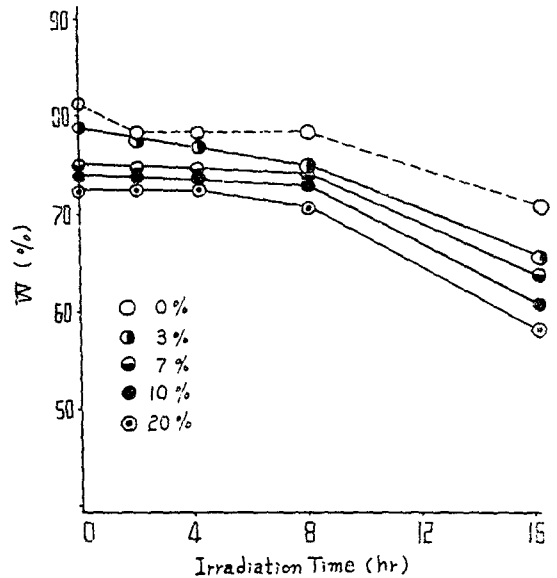


Fig. 6. The effects of PAM homopolymer on Whiteness of PAM-Graft Cellulose.

間 照光 後에도 照光 前보다 그다지 褪色되지 않았으나, 完全히 除去한 경우는 白色度 76%까지 低下하는 현상이 나타났다. 그러나 殘存하는 Homopolymer 가 織物의 觸感을 해치게 되므로 白色度 低下가 적다는 理由만으로 消費性能을 만족시킬수는 없을 것이다.

한편, PMMA Homopolymer 는 적은량이 存在 할때 엔 白色도에 큰 영향을 미치지 는 않았으나 過量 存在 하게되면 차츰 영향을 미치는 것으로 나타났다. 특히 44%의 附着率에선 거의 直線의인 白色度減少現象이 일어났다. 卽 照光 4時間만으로, 完全 除去한 試料나 적은 量이 存在하는 試料보다 높은 褪色이 일어났다. (Fig. 5)

PAM Homopolymer 는 織物表面에서 상당히 褪色을 촉진 시키고 있다. (Fig. 6) PAM Homopolymer 를 完全히 除去한 경우는 照光 前의 白色도는 물론 16時間 照光 後에도 Homopolymer 가 存在하는 경우보다 白色도가 높게 나타났다. 그러나 Homopolymer 가 存在할때는 Homopolymer 의 殘存率이 높을수록 白色度減少는 심하게 일어났다. 또한 다른 Homopolymer 存在量과 比較해 보아도 PAM 의 경우가 많은 減少現象을 보여주는데, 이것 역시 PAM 分子構造의 親水性 때문인 것으로 생각된다.

3. CAN 의 영향

Fig. 7은 CAN 處理한 白色 綿織物을 明도와 관계없이 黃變한 정도만을 CAN 處理時間에 對한 Δb 로 plot 한 것이다.

이때 照光時間을 10時間으로 한 結果 0.008M > 0.006M > 0.014M 의 順으로 黃變現象이 일어났다.

Ce<sup>4+</sup>에 依한 Cellulose 分子의 酸化는 Cellulose 分子中의 hemiacetal 基나 C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> anhydroglucose 單位의 開裂을 일으키는 것으로 추정되고 있다.<sup>13)</sup> 또한 Ceric 에 依한 酸化生成物의 黃變現象은 紫外線에 依해 촉진된다고 報告되어 있다.<sup>14)</sup>

Kulkarni 等<sup>14)</sup>의 報告에 따르면 CAN 初期濃도가 낮은 쪽이 CAN 消費速度가 크다고 하였는데 本 實驗에선 Fig. 7과 같이 처음 處理濃度の 增加에 따라 黃變이 높아지다가 더 進한 濃도에선 減少하였다.

여기서 初期의 消費速度가 낮은 0.014 M 의 경우가 同一한 時間帶에서 酸化率이 낮아 黃變現象이 적게 일어났것 같다. 그러나 0.008 M 의 濃度에서 0.006 M 의 경우보다 다소 높은 黃變現象이 나타난 것으로 보아 CAN 의 初期消費速度가 黃變에 直接的인 要因이 되지 않는것으로 생각되어지나, 어떤 다른 變因이 있는

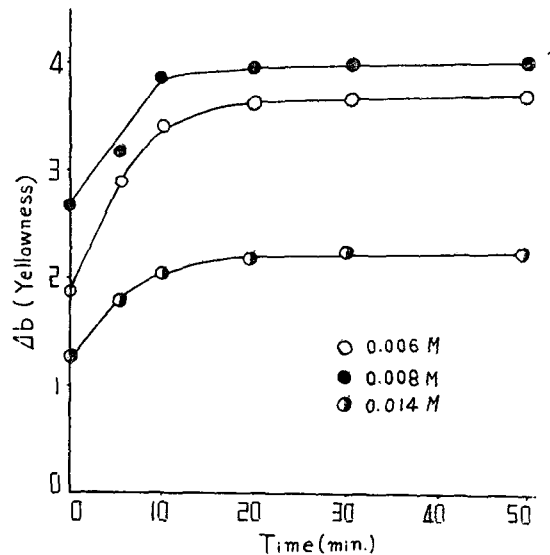


Fig. 7. Development of Yellowness vs treated time with CAN, Irradiation time 1hr, 40°C.

지는 확인하지 못했다.

IV. 結 論

PAN, PMMA, PAM 을 Ce<sup>4+</sup> 開始로 graft 시킨 Cellulose 纖維 및 CAN 處理纖維를 照光後 白色度 및 黃變程度를 實驗해 본 結果 다음과 같은 結論을 얻었다.

- (1) PAN-Cellulose 는 graft 率이 높을수록 白色度の 減少가 낮았으며, PMMA- 및 PAM-Cellulose 는 graft 率과 白色度 低下가 比例하였다.
- (2) Monomer의 性能面에서 볼때 親水性의 monomer 가 graft 된 쪽이 光褪色現象이 심했다.
- (3) 纖維基質에 附着된 homopolymer 가 白色度 低下에 미치는 영향도 homopolymer 의 附着率 및 種類와 關係를 맺고 있다.
- (4) CAN 處理濃도에 따른 黃變은 0.008 > 0.006 > 0.014M 의 順으로 나타났다.

參 考 文 獻

- 1) 根來, 反復使用と洗濯による 織布の 黃變について, 纖維加工(日), 32, 1~7 (1980).
- 2) Reeves, W.A., Summers, T.A. and Reinhardt,

- R.M., Soiling, Staining, and Yellowing Characteristics of Fabrics Treated with Resin or Formaldehyde, *Text. Res. J.*, **11**, 711~717 (1980).
- 3) Faterpekar, S.A. and Potnis, S.P., Dyeing of Grafted polyester Fiber, Pt I: Effect of Polyvinylacetate Graft on Dyeing Characteristics, *Text. Res. J.*, **6**, 448~453 (1981).
  - 4) Faterpekar, S.A. and Potnis, S.P., Dyeing of Grafted polyester Fiber, Pt II: Effects of a Polyvinyl Alcohol Graft on Dyeing Characteristics, *Text. Res. J.*, **8**, 502~508 (1981).
  - 5) 金貴順, 金聲連,  $Ce^{+4}$ 鹽을 開始劑로 한 Methacrylic acid 의 나일론-6 織物에의 그래프트重合, 織學誌, **9**, 39~40 (1972).
  - 6) 尹漢植, 金魯沫, MMA-Graft 緞의 染色性에 關한 研究: Graft 率과 分散染料 染色性에 對하여, 織學誌, **18**, 9~17(1981).
  - 7) 有機合成化學協會, 新版總合染料, 丸善, 47~50 (昭 52).
  - 8) Mark, H.F., Atlas, S.M. and Cernia, E, Man made Fibres, Vol. II, Interscience Publishers, 286 (1967).
  - 9) Katai, A., Kulshrestha, V.K. and Marchessault, R.H., Ceric Ion-Initiated polymerization of Acrylonitrile in the presence of Alcohols, *J. Polym. Sci., Part C*, **2**, 403~414 (1963).
  - 10) Nagaty, A., ABD-EL-Mouti, F., Mansour, O.Y., Graft polymerization of Vinyl monomers onto starch by use of tetravalent cerium, *Europ. Polym. J.*, **16**, 343~346 (1980).
  - 11) 藤田, 系統的 有機定性分析(純粹物編) 共立, 61~84(1953).
  - 12) 黒木, 解説染色の化學, 槇書店, 29, (1974).
  - 13) EL-Alfy, E., Khalil, M.I. and Hebeish, A., Ce (IV)-Induced Polymerization of Allyl Methacrylate with Cotton Cellulose, *J. Polym. Sci.; Polym. Chem. Ed.*, **19**, 3137~3143 (1981).
  - 14) Kulkarni, A.Y. and Mehta, P.C., Ceric Ion-Induced Redox Polymerization of Acrylonitrile on Cellulose, *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 1321~1342 (1968).