

## PET 필름에 Methacyl 酸의 그라프트 重合

鄭 惠 嫻

인하대학교 가정대학 의류학과

## Graft Polymerization of Methacrylic acid onto PET Film

Hae Won Chung

Dept. of Clothing and Textiles, college of Home Economics, Inha University

(1986. 6. 30 접수)

## Abstract

Methacrylic acid was graft polymerized with benzoyl peroxide in initiator onto the commercial PET film. Graft polymerization was carried out in emulsion, which consisted of BPO (1), chlorobenzene(8) as swelling agent, tween 80(1) and sodium lauryl sulfate(1) as emulsifier and water(1,000). Original PET film has poor reactivities and, so the film preswelled with benzyl alcohol(150°C, 1hr) was also examined.

The graft yield of PET film was increased with reaction temperature and monomer concentration. The graft yield of preswelled PET film was higher than that of no-treated PET film. Moisture regain was linearly increased with graft yield. DSC thermodiagram showed the Tm of grafted PET film was same as that of original PET film. Grafted PET film was dyed with methylene blue solution. The photograph of the cross section showed that grafting was occurred not at the center but near surfaces.

## I. 서 론

의복 재료로 널리 이용되는 Polyethylene terephthalate(이하 PET 라함) 섬유는 결정성이 높고 친수기를 갖지 않으므로 疎水性이 커서 帶電性, 흡습성, 염색성 등의 여러 문제가 대두되고 있다. 이와같은 PET 섬유의 결점을 개선하기 위해선 방사선 照射法<sup>1~5)</sup>, 촉매법<sup>6~10)</sup>에 의한 Acrylic acid(AA)와 Methacrylic acid(MAA)<sup>4, 8~12~13)</sup>, Acrylonitrile<sup>9)</sup> 및 Vinyl acetate<sup>9)</sup>와 같은 친수성 Vinyl 단량체의 그라프트 중합 방법이 가능하다.

결정성이 높은 PET에 효과적인 그라프트 중합을 위해선 용매 처리를 하여 팽윤시킴으로서 분자쇄 간의

응집력을 파괴하여 사슬의 유동성을 증진시켜야 개시제 및 단량체의 내부로의 침투가 가능하다.

지금까지 주로 이용된 비닐 단량체는 그라프트율을 높이기 위한 AA/MAA 혼합제이거나 AA 단독 단량체이므로 본 연구에서는 MAA를 선택하여 PET 필름에 그라프트시켰다. 또한 그라프트 방법은 benzoyl peroxide(BPO)를 개시제로, chlorobenzene을 팽윤제로 하여 Oguchi<sup>11)</sup>法에 의해, 중합조건에 따른 그라프트율을 조사하여 보았다. Suzuki<sup>7)</sup>에 의하면 PET 섬유를 benzyl alcohol에 150°C에서 1시간동안 처리시 팽윤도가 가장 크다고 하였으므로, 이와 같은 조건에서 먼저 팽윤시킨 필름을 같은 방법으로 중합시켜 그 결과를 비교하여 보았다.

이와같이 MAA를 그라프트시킨 PET 필름의 친수

성의 증가정도를 알아보기 위해 수분율을 조사하였고, 열적 성질의 변화를 고찰하였다. Oguchi<sup>11,12)</sup> 및 金<sup>15)</sup> 등은 반응조건에 따라 PET 섬유에서 그래프트가 섬유 내부까지 또는 표면에서만 일어난다고 보고하였으므로 필름상에서의 그래프트가 된 상태를 알아보기 위해, 그래프트 시킨 필름을 염색하여 그 단면을 현미경으로 관찰하였다.

## II. 실험

### 2.1. 시 료

2축 연신된 PET film(50 $\mu$ )을 메탄올로 8시간 추출 후 50°C에서 24시간 진공 건조하여 사용하였다. Benzyl alcohol로 팽윤시킨 film은 150°C에서 1시간 동안 무긴장 상태로 처리하고, 메탄올로 추출 건조하여 사용하였다.

### 2.2. 시 약

MAA는 질소 기류하에서 감압 증류하여 사용하였다. 개시제인 BPO, 팽윤제인 chlorobenzene과 benzyl alcohol, 乳化劑인 Tween 80과 Sodium lauryl sulfate는 시약 1급을 그대로 사용하였다.

### 2.3. 그래프트 중합

개시제/계면활성제/chlorobenzene/물=1/2/8/1000을 무게의 비로 혼합하고, 교반시켜 乳化液을 만들었다. Oguchi<sup>11)</sup>는 非이온계 계면활성제는 단량체와 반응하여 고무상의 물질을 형성하므로 陰이온계 계면활성제와 혼합시 고무상 물질의 생성이 적어 효과적이라고 하였으므로 Tween 80과 Sodium lauryl sulfate와의 비율을 1:1로 하여 사용하였다. 그래프트 공중합은 乳化液을 4구분리 반응조에 넣고 질소 기류 하에서 일정량의 MAA를 加하여 일정온도에서 반응시켰다. 반응시 필름상에 생성된 호모 폴리머와 고무상의 물질은 증류수에서 끓여 제거하였다. 그래프트 된 필름은 공기 건조 후 50°C에서 진공 건조하여 다음 식에 의해 겉보기 그래프트율을 계산하였다.

$$\text{겉보기 그래프트율} = \frac{W_g - W_0}{W_0} \times 100$$

$W_0$ : 그래프트 전의 건조 무게

$W_g$ : 그래프트 후의 건조 무게

### 2.4. 적외선 분광 분석

적외선 분광 광도계(JASCO IRA-II)를 사용하여 분

석하였다.

### 2.5. 수분율 측정

20°C, 65% R.H. 상태에 24시간 방치한 후의 무게와 오븐 건조 무게로부터 계산하였다.

### 2.6. 열 분석

示差走査熱量機(Perkin Elmer DSC II)로 질소 분위기하에서 常溫에서 부터 융점까지의 吸熱 曲線과, 280°C까지 상승시켜 5분간 유지시키고 액체 질소에서 냉각한 시료의 20°C부터 융점까지의 吸熱曲線을 측정하여 비교하였다. 이때 승온 속도는 20°C/min로 하였다.

### 2.7. 염 색

0.4 mM methylene blue의 용액으로 85°C의 진탕 항은 수조에서 가늘게 자른 필름을 1시간 염색한 후 현미경으로 그 단면을 관찰하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 3.1. 온도 및 시간에 따른 그래프트율

Fig. 1은 Oguchi法으로 그래프트시킨 PET 필름과 그래프트 전에 benzyl alcohol로 우선 팽윤시킨 필름의 온도 및 시간에 따른 그래프트율을 나타낸 것이다. Benzyl alcohol로 팽윤시키지 않은 필름은 65°C부터 95°C까지 온도상승에 따라 그래프트율은 거의 직선적으로 증가하며, 반응시간 30분과 1시간에서 그 직선의 기울기도 거의 같게 나타난다. Benzyl alcohol로 먼저 팽윤시킨 필름은 85°C까지는 온도상승에 따라 그래프트율이 크게 증가하나 그 이상은 증가를 나타내지 않는다. 또한 이 필름의 시간에 따른 그래프트율은 65°C에서만 차이가 날 뿐 그 이상의 온도에서는 30분으로 평형에 도달된 것으로 보인다. 이상에서 팽윤이 많이 된 경우는 낮은 온도, 짧은 시간으로 평형에 도달됨을 알 수 있다.

### 3.2. 모노머 농도에 따른 그래프트율

모노머 농도와 그래프트율과의 관계는 Fig. 2에 나타내었다. Benzyl alcohol로 팽윤시키지 않은 PET 필름의 경우는 모노머 농도와 거의 직선적으로 비례하여 증가하나, 반응전에 benzyl alcohol로 팽윤시킨 PET 필름은 모노머 농도의 증가에 따라 그래프트율의 증가도를 뿐 아니라 반응전 팽윤시키지 않은 필름보

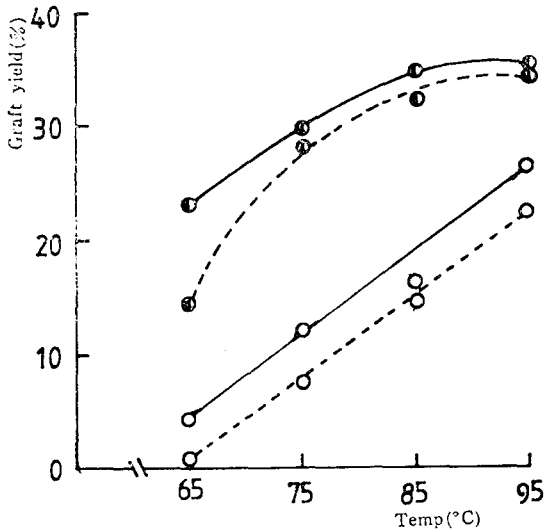


Fig. 1. Effect of reaction Temperature and time on the MAA grafting onto PET film  
 ...○... grafting time 30 min.  
 —○— grafting time 1hr  
 ...●... benzyl alcohol Pretreated, grafting time 30 min  
 —●— benzyl alcohol Pretreated, grafting time 1 hr.  
 Grafting: 50 ml MAA/500 ml solution.

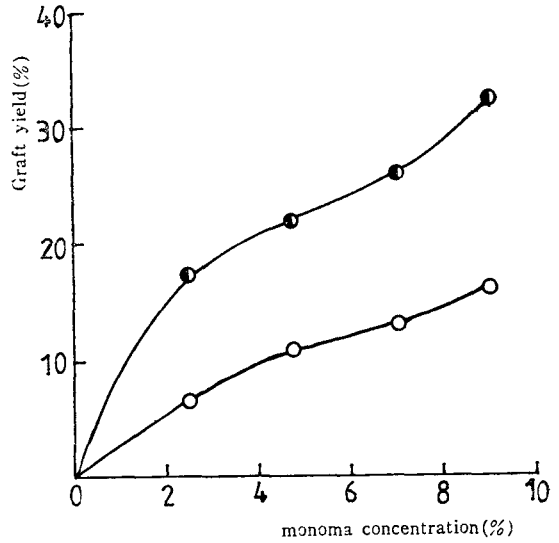


Fig. 2. Effect of monomer concentration on the graft yield  
 —○— no treated PET  
 —●— benzyl alcohol pretreated PET  
 Grafting: 85°C, 1 hr.

다 낮은 모노머 농도에서도 그래프트율은 훨씬 높게 나타났다.

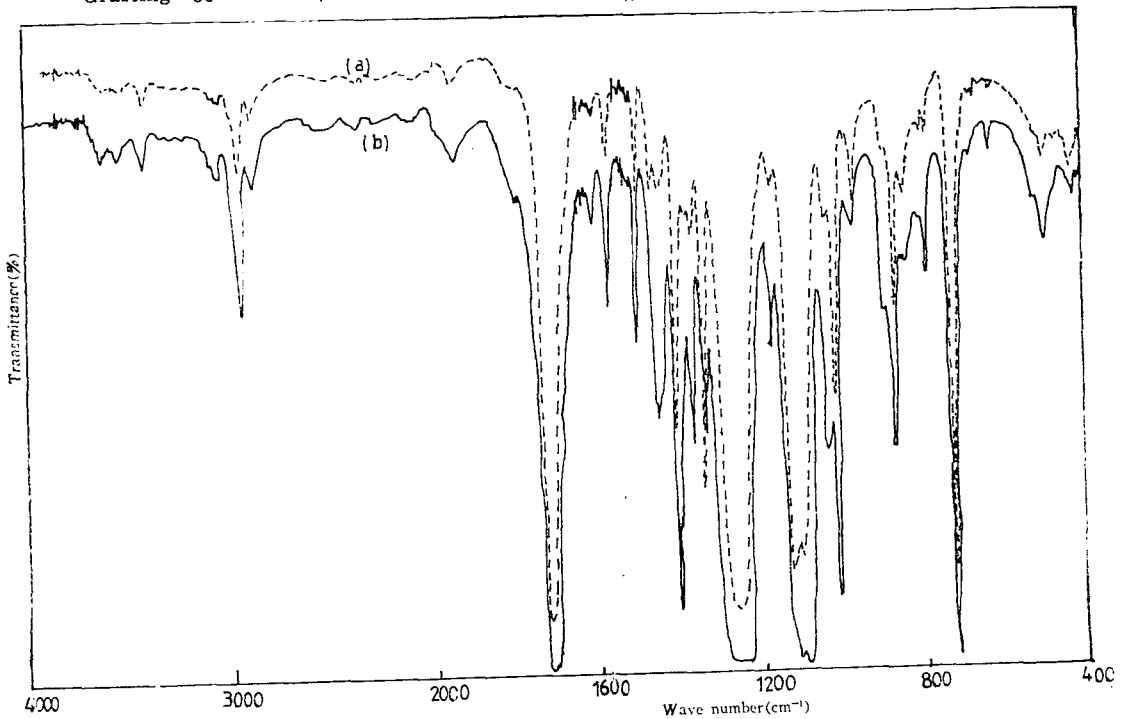


Fig. 3. I.R. Spectra of (a) PET and (b) PET-g-MAA(26.8%)

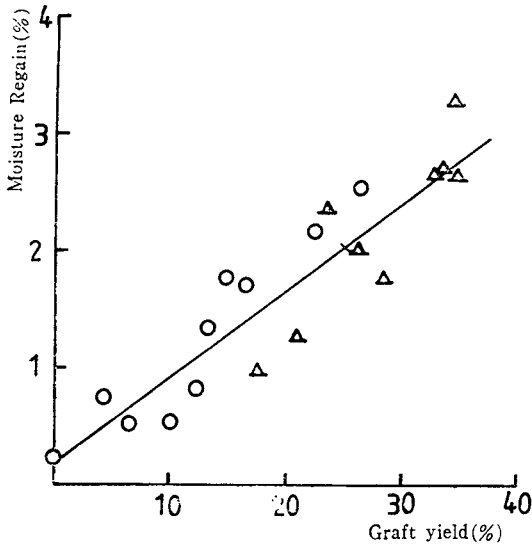


Fig. 4. Effect of Graft yield on the Moisture regain of g-PET.  
 -○- no pretreated PET  
 -△- benzyl alcohol pretreated PET

이상에서 볼 때 PET의 경우는 높은 그라프트율을 위해선 팽윤이 상당히 중요하다고 할 수 있다. 이는 팽윤정도에 따라 그라프트율이 다르다는 Suzuki<sup>2)</sup>의 보고와 일치한다. 그러므로 팽윤제의 선택과 팽윤조건을 잘 선택하여야 할 것이다.

Fig. 3은 원래의 PET 필름과 MAA를 그라프트시킨 PET 필름의 IR Spectra로, MAA가 그라프트된 PET 필름에서 1,375 cm<sup>-1</sup>와 1,450 cm<sup>-1</sup>에서 methacrylic acid의 -CH<sub>3</sub> 흡수 밴드와 2,850 cm<sup>-1</sup>에서 비닐 중합에 의한 C-H stretch 흡수 밴드가 증가하여 나타나므로 그라프트 중합이 이루어졌음을 보여준다.

3.3. 수분율

그라프트 율에 따른 수분율을 Fig. 4에 나타내었다. 수분율은 benzyl alcohol로 팽윤시킨 film이나 팽윤시키지 않은 film이나 관계없이 그라프트 율에 따라 직선적으로 증가함을 보여준다.

3.4. 열적성질

Fig. 5는 benzyl alcohol로 팽윤처리하지 않은 PET와 이것에 그라프트시킨 PET의 DSC 곡선이다. 용융온도는 약 250°C로, 26.8%의 그라프트율의 PET는 약 247°C이며, 각 그라프트율은 반응 온도를 달리 하여 얻은 것이므로 각 필름은 열 처리 조건이 다르게

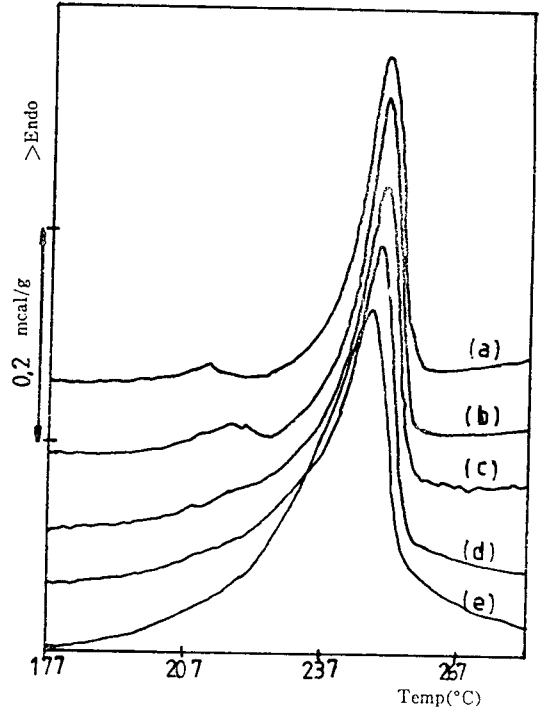


Fig. 5. DSC curve of PET (a) and g-PET (b~e) graft yield (b) 4.3% (c) 10.2% (d) 16.3% (e) 26.8%

되었으므로 각 필름을 280°C까지 가열하여 5분간 유지시켜 결정을 완전히 용해시킨 후 급냉시킨 시료를 20°C/min로 가열할 때 나타내는 흡열 곡선을 측정하여 그 결과를 Fig. 6 및 Table 1에 표시하였다. Fig. 5와 Fig. 6의 DSC 곡선에서 base line과 peak의 면적으로부터 용해열을 구할 수 있는데, Fig. 5로부터 얻은 용해열은 가열시 PET가 용융되기 전에 그라프트된 폴리머의 분해가 먼저 일어난 peak와 PET의 용융 peak가 중첩되어서 PET만의 용융열을 정확히 나타낼 수 없다. 그러므로 Fig. 6의 용해열로부터 다음식에 의해 결정화도를 구하여 Fig. 7에 나타내었다.

Table 1. Tg, Tc and Tm of PET and g-PET measured with DSC(°C)

Graft yield	Tg	Tc	Tm
0	81.86	147.37	249.64
4.3%	81.54	143.26	249.64
10.2%	81.70	141.16	250.13
16.3%	81.56	141.16	249.64
26.8%	80.20	140.38	249.64

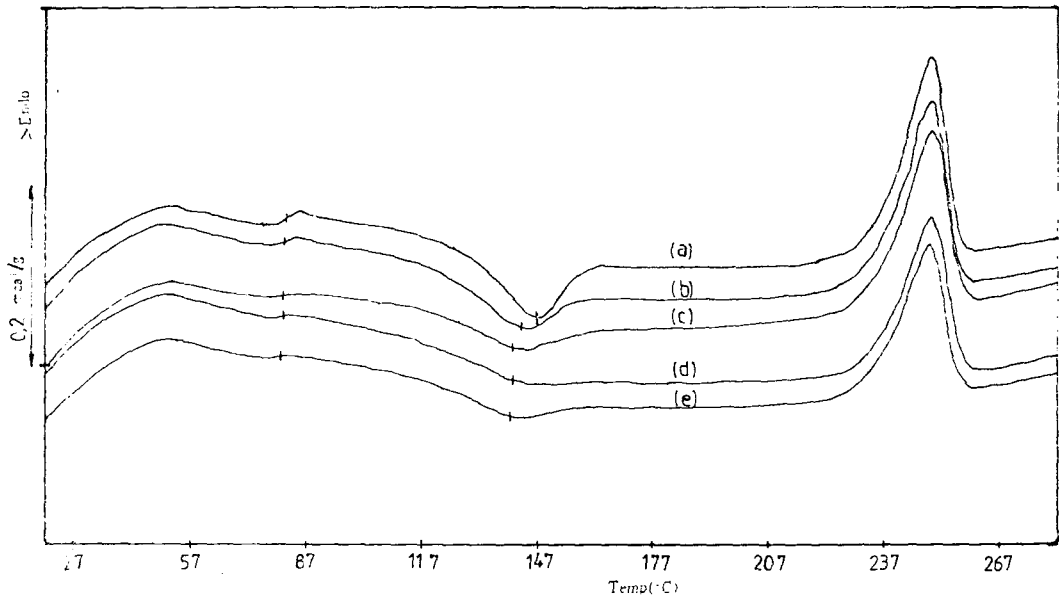


Fig. 6. DSC curve of PET(a) and g-PET(b~e) after quenching, graft yield (b) 4.3% (c) 10.2% (d) 16.3% (e) 26.8%

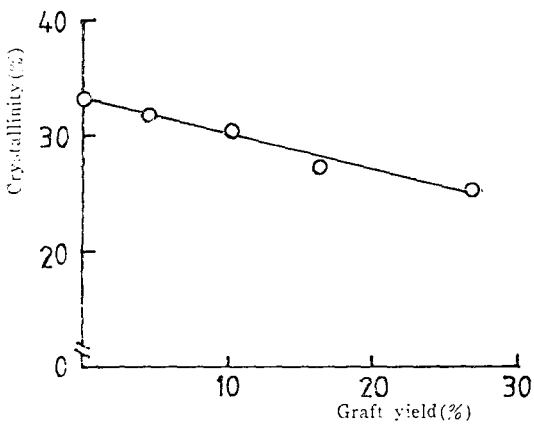


Fig. 7. Variation of the crystallinity with the Graft yield of PET.

$$\text{결정화도}(\%) = \frac{\Delta H}{\Delta H_c} \times 100$$

$\Delta H$  : 시료의 용해열(cal/g)

$\Delta H_c$  : PET의 결정부분의 용해열(27 cal/g)

그라프트율이 증가함에 따라 결정화도가 감소하는 것으로 나타나는데 이것은 Table 1에서 Tm의 변화가 거의 없으므로 그라프트율에 따라 그라프트시킨 PET 필름 자체의 결정화도가 감소한다기 보다 용융후 재결

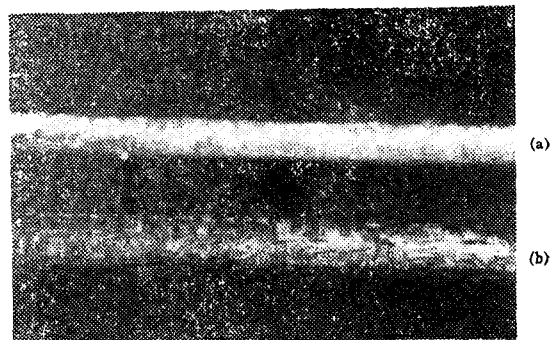


Fig. 8. Cross Sectional microphotograph of original PET film (a) and MAA grafted PET film(b)

정시 비결정의 그라프트 폴리머의 존재가 결정의 형성을 방해하여 결정화도가 감소하게 된다는 金<sup>16)</sup>의 보고와 일치한다.

### 3. 5. 그라프트 PET 필름의 현미경 사진

매칠렌 블루로 염색한 원래의 PET 필름과 그라프트 PET 필름의 단면을 현미경으로 관찰한 결과는 Fig. 8과 같다. Ohguchi는 그라프트 방법에 따라 PET 섬유 내부부의 그라프트 침투 정도가 다르다고 보고하였다. 즉 개시제와 모노머를 같이 加하여 반응시키는 1

단계법으로 그래프트시키면 섬유 내부까지<sup>11)</sup>, 먼저 개시제가 첨가된 유화액에서 처리후 모노머의 용액으로 그래프트 반응을 일으키는 2단계법에서는 표피부분에서만<sup>12)</sup> 그래프트가 이루어진다고 하였다. 또한  $\text{Cu}^{2+}$ <sup>15)</sup>은 아크릴산을 2단계법으로 그래프트 시켜도 그래프트가 내부까지 이루어졌음을 보여주었다. PET 필름에 MAA를 그래프트시킨 본 연구에서는 중심부에서는 그래프트가 이루어지지 않고 표면층에만 이루어졌음을 보여준다. 필름은 섬유보다 표면적이 작아 모노머가 내부로의 침투가 어려운 것으로 생각된다.

#### IV. 결 론

PET 필름에 MAA를 BPO: chlorobenzene: 계면활성제: 물=1:8:2:1,000의 유화액에서 반응 조건에 따른 그래프트율 및 그래프트시킨 PET 필름의 성질을 관찰한 결과는 다음과 같다.

1. PET 필름의 온도 및 모노머 농도에 따른 그래프트율은 실험조건하에서는 거의 직선 비례 관계이다. 그래프트 반응 전에 benzyl alcohol로 팽윤시킨 필름은 낮은 온도, 짧은 반응시간, 낮은 모노머 농도에서도 그래프트율이 높으므로, 팽윤은 그래프트율의 증가를 위해 중요하다.
2. 그래프트 필름의 수분율은 그래프트율과 직선적으로 비례하여 증가한다.
3. 그래프트 필름의 용점은 PET 원래의 용점과 차이가 없고, PET에 그래프트된 폴리머는 용융후 재결정시킬 때 재결정화를 방해한다.
4. 그래프트 필름의 단면술 잘라 염색한 결과 MAA의 PET 필름에서의 그래프트는 표면 층에서만 이루어진다.

#### 참 고 문 헌

- 1) P.D. Kale H.T. Lokhande, Grafting on Polyester Fibers., J. Appl. Polym. Sci., 19, 461, (1975)
- 2) E. Schamberg J. Hoigne: Radical and Radiation-Induced Grafting of Some Synthetic High Polymers within the Temperature Range of their Glass Transition. J. Polymer Sci. A-1, 8, 693, (1970)
- 3) K.N. Rao, M.H. Rao: Grafting onto Polyester Fibers. II. Kinetics of Grafting of Acrylic Acid, Acrylonitrile, and Vinyl Acetate onto Polyester Fibers., J. Appl. Polymer Sci., 23, 2133, (1979)
- 4) K.N. Rao, M.H. Rao, P.N. Moorthy: A. Charlesby, Radiation Induced Grafting of Acrylic acid and Methacrylic acid on to Polyester (Terylene) Fibers., J. Polymer Sci., Polymer letters edition, 10, 893, (1972)
- 5) K. Matsuzaki, T. Kanai, N. Morita: Polymer Structure formed in Radiation-induced Graft Polymerization. J. Appl. Polymer Sci., 16, 15, (1972)
- 6) 鈴木公宏, 木戸猪一郎, 南部喜代治: ポリエステル纖維に對するアクリル酸の觸媒法によるグラフト重合, 纖維誌(日) 29, T-419, (1973)
- 7) 鈴木公宏, 木戸猪一郎, 田邊直人: ポリエステル纖維に對するセリテム鹽による親水性ビニルモノマーのグラフト重合, 纖維誌(日) 28, 343, (1972)
- 8) 고석원, 고석로: Lanthanide에 의한 PET의 대전방지가공(I) (Lanthanum에 의한 PET의 대전방지가공), 한국섬유공학회지 21, 330, (1984)
- 9) 金漢道: PET纖維에 대한 親水性 Monomer의 Grafting, 釜山大學校 工科學部 研究報告. 27, 349
- 10) 심정섭, 김형일: Poly(ethylene terephthalate)에 대한 친수성 Monomer의 2단계 Grafting. Polymer(Korea) 6, 406, (1982)
- 11) 大口正勝, 井桁規矩二, 安村友秀: 觸媒によるポリエチレンテレフタレート纖維への1段法グラフト重合, 纖維誌(日), 36, T-435, (1980)
- 12) 大口正勝, 井桁規矩二, 安村友秀: 觸媒によるポリエチレンテレフタレート纖維への2段法グラフト重合, 纖維誌(日), 35, T-28, (1979)
- 13) 大口正勝, 安村友秀: アクリル酸, メタクリル酸をグラフト重合したポリエチレンテレフタレート纖維の實用的諸特性, 纖維誌(日), 37, T-354, (1981)
- 14) 李基豊, 金相律, 宋石圭: 그래프트重合에 의한 PET Film의 微細構造變化에 관한 研究, 纖維工學誌, 22, 434, (1985)
- 15) 김한도, 김덕리, 천태일, 아크릴산이 그래프트 중합된 PET 섬유에 관한 연구(II). -열적 및 형태학적 연구-, 纖維工學誌, 21, 233, (1984)
- 16) 金泳鎬: AA/MA 그래프팅과 La(III)킬레이트에 의한 PET의 개질, 서울대학교 박사학위논문, (1985)