

## 絹纖維에 對한 메타크릴아미드의 處理效果 I. 反應條件에 따른 絹纖維의 무게 증가

辛奉燮 · 南重熙

서울대학교 農科大學 天然纖維學科

### Effects of Methacrylamide Treatment on Silk Fibers I. Effects of Reaction Conditions on Weight Increases of Silk Fibers

Bong Seop Shin and Joong Hee Nahm

Dept. of Natural Fiber Science, College of Agriculture, Seoul National Univ., Suwon, Korea

#### Abstract

The treatments of methacrylamide on silk fibers were studied in aqueous solution using potassium persulfate as an initiator, and suitable conditions of reaction were determined for weighing of silk fibers. The results obtained were summarized as follows :

The weight of MAA-treated silk fibers increased with monomer concentration. The adequate concentration of potassium persulfate was found to be 1.7%. Maximum weight increase was shown at initial pH 3.8 of reaction liquor controlled by buffer solution.

Key words : Silk, Methacrylamide, Graft, Finishing.

#### I. 緒 論

絹纖維는 合成纖維와 비교할 경우 染色性, 保溫性, 吸濕性, 衛生性, 우아한 光澤과 부드러운 觸感 등의 우수한 性能을 가지고 있는 반면, 방주름성, 摩擦強度, 形態安定性, 耐光性, 洗濯性 등의 實用性能과 bulky 性이 좋지 아니하여 依類用 素材로서 改善되어야 할 몇 가지 문제가 있다. 따라서 絹이 가지고 있는 장점을 그대로 유지하면서 결점을 개선시켜, 用途의 多樣化, 實用性能의 改善 및 管理保管의 簡便化를 기하기 위하여 1960년대부터 graft 加工에 대한 研究가 행하여져 왔다.

絹의 品質改善를 목적으로 한 graft 加工에는 현재까지 여러 종류의 vinyl monomer가 研究되어 왔으나 實用化에 이른 것은 styrene(St.) methylmethacrylate(MMA), 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA), methacrylamide(MAA) 등이다.

styrene과 MMA에 의한 graft 加工絹絲는 bulky 性이 증대되고, Wash & Wear 性 및 防染性은 향상되지만 加工時의 惡臭, 加工絹絲의 帶電性, 染色性 및 吸濕性的 低下, 可燃性 등 여러가지 면에서 未加工 絹絲에 비해 떨어지는 결과를 가져왔다.

이후 styrene 및 MMA에 의한 graft 加工의 단점인 絹의 親水性도 손상시키지 않으며, monomer의 惡臭도 없는 HEMA를 이용한 graft 加工法이 개발되어 활발히 진행되었다. HEMA는 分子内に hydroxyl基가 있어 吸濕性이 떨어지지 않으며, 酸性染料, 直接染料 등에 대한 染色性도 좋으며, 帶電性도 良好하다. 반면 bulky 性에 관해서는 效果가 없으며, monomer가 高價인데다가 浴比도 높아야 하므로 非經濟的일 뿐만 아니라, 高率의 加工에서는 觸感이 거칠어지는 단점이 있다.

이러한 결점들을 대체로 만족시키고 또한 絹 본래의 장점을 손상시키는 정도가 적은 MAA에 의한 加工이

개발되었다. MAA에 의한 加工에서는 高率의 加工에서도 觸感이 거칠어지지 않고 유연하며, 吸濕性도 우수하여 衣類用加工素材로서 만족할 정도의 성적을 얻고 있어 현재에도 널리 사용되고 있다(八木岡 등, 1985).

MAA monomer는 分子內에 親水性的의 amide基를 가지고 있어 水和性이 좋으며, 酸性染料, 直接染料, 反應性染料 등에 대한 染色堅牢度도 좋으며, 방주름성 및 防染性에도 효과가 있으며, 외관상 加工의 유무를 판단하기 힘들 정도로 우수한 加工劑라 할 수 있다. 또한 加工時 냄새가 나지 않으며, monomer가 水溶性이므로 물을 媒體로 하는 溶液重合이 가능하다는 장점이 있다(宋 등, 1966; 加古·片山, 1985; 鹽崎, 1985; 塚田·山口, 1987).

이러한 graft 加工에 사용되는 vinyl monomer는 放射線이나 紫外線 등에 의한 光開始重合, cerium 鹽, persulfate, peroxide와 같은 化學開始劑나 이들의 redox system에 의한 熱開始重合에 의해 free radical이 生成되어 radical 重合되는 것으로 알려져 있다(Lenka, 1982~1983). 重合方法에도 氣相重合, 液相重合, 乳化重合 등으로 나눌 수 있으며, 이러한 開始方法이나 重合方法은 monomer에 따라 선택되어지며, 그에 따른 적당한 重合條件이 구해지게 된다.

MAA는 일반적으로 azo系 開始劑에 의해서는 活性이 낮다고 알려져 있으며, cerium 鹽, peroxide, persulfate 또는 이들의 redox system에 의한 重合이 報告되어 있다(宋 등, 1966; 沈·金, 1969; Kurimoto, 1978; 德永·石黑, 1981).

이러한 vinyl monomer에 의한 加工은 絹의 改質 效果 뿐만 아니라 增量加工으로서의 效果도 있어, 이미 大量生産에 위한 MAA의 重合條件이 제시되어 있으며, 加工絹의 構造 및 物性에 대한 研究도 많이 이루어져 있으나, MAA 加工絹에 대한 重合 mechanism에 대해서는 아직 定說이 없는 실정이다.

본 연구에서는 현재 graft 加工에 널리 사용되고 있는 potassium persulfate를 反應開始劑로 하여 絹纖維에 MAA를 加工함에 있어서 最適의 加工條件을 찾는 동시에, 熱分析, infrared spectrum에 의한 觀察, amino acid 分析, 電子顯微鏡 觀察 등의 機器分析을 이용하여 反應 mechanism을 알아보고자 수행한 결과 중에서 우선 反應時間, monomer 濃度, 開始劑의 濃度, pH 및 浴比 등의 反應條件이 絹纖維의 무게증가율에 미치는 영향을 보고하고자 한다.

## II. 材料 및 方法

### 1. 材料

#### 1) 絹 fibroin

東邦製絲(株)에서 제공받은 21 denier, 400회 織度絲를 비누와 sodium carbonate( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )로 精練하여 sericin을 제거한 후, soxhlet 抽出裝置를 사용하여 ethyl ether와 methanol로 抽出하여 絹 fibroin 纖維로 사용하였다.

#### 2) 試藥

사용한 MAA monomer는 Fluka Chemical의 purum 級을 사용하였으며, potassium persulfate(Junsei Chemical Co.)는 蒸溜水로 再結晶하여 사용하였다. 實驗에 사용한 다른 試藥들은 모두 研究實驗用으로 제조된 特級試藥을 그대로 사용하였다.

## 2. 方法

### 1) 生絲의 精練

生絲를 50°C 溫湯에서 30분간 浸漬한 후,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  5% owf, marseilles soap 5g/l의 용액에서 40분간 끓이는 處理를 2회 반복하여 sericin을 溶解除去한 후,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  3%, 2%, 1% owf 수용액에서 70°C, 5분간씩 행구어 잔존비누분을 제거하고, 50°C 溫湯에서 3회, 冷水(20°C)에서 충분히 水洗하여 건조시켰다. 이 때 練減率은 23.3%이었다.

그 후 이 精練絲를 soxhlet 抽出裝置를 사용하여 ethyl ether와 methanol로 각각 20시간씩 抽出하여, 시료에 남아있는 油脂, 無機物, 色素成分 등을 제거하여 絹 fibroin纖維로 사용하였다.

### 2) MAA에 의한 絹纖維 加工方法

이 실험에서 pH 조건은, 處理前後의 pH 값의 차이를 줄이고 開始劑의 活性을 유지하기 위하여, 0.2 M acetic acid와 0.2 M sodium acetate로 만든 buffer solution을 사용하였다.

加工處理는 미리 pH를 맞춘 buffer solution에 potassium persulfate를 開始劑로 하고, MAA를 monomer로 사용하여 反應溫度 90°C로 하여 重合시켰다. 反應 후 未反應 homopolymer를 제거하기 위하여, sodium hydrosulfite 5% owf, marseilles soap 5g/l를 용해한 액에 90°C, 30분간, 浴比 1:50으로 처리한 후 충분히 水洗, 乾燥하였다.

### 3) 무게 증가율

處理된 試料는 乾燥器內(105°C)에서 無水量이 되기까지 건조하여 다음 식으로 구하였다.

$$\text{무게증가율}(\%) =$$

$$\frac{\text{加工된 피브로인의 抽出後의 무게} - \text{加工前의 피브로인의 무게}}{\text{加工前의 피브로인의 무게}} \times 100$$

### III. 結果 및 考察

#### 1. 反應時間과 무게증가율

그림 1은 무게증가율과 反應時間에 대한 관계를 나타내고 있다.

反應 30분까지는 무게 증가율이 급격히 증가한 후 서서히 飽和에 가까워지는 경향을 나타내고 있다. 反應時間은 反應溫도의 效果도 고려해야 될 것으로 생각되어, 본 실험에서는 室溫에서 20분만에 90°C로 昇溫시킨 후 계속 이 溫度를 유지하였으며, 그림에서의 反應時間은 昇溫을 시작한 시각에서부터 계산한 것이다.

昇溫 후 60분에 포화값에 가까운 무게증가율을 얻었으므로 본 실험에서의 反應條件은 90°C, 60분으로 하였다.

#### 2. Monomer 濃도에 따른 무게증가율

그림 2는 monomer 濃도에 따른 무게증가율을 관찰한 결과이며, 反應條件은 開始劑 1.7%, 浴比 1 : 20으로 하였으며, 反應前의 pH는 3.77이었다.

그림에서 보는 바와 같이, 주어진 濃度 범위내에서는 monomer 濃度가 증가함에 따라 무게증가율이 거의 직선적으로 비례하여 증가하는 것으로 나타났다. 일반적으로 vinyl monomer에 대한 加工率은 精練過程에서 제거되는 sericin의 무게를 보완하는 정도에서

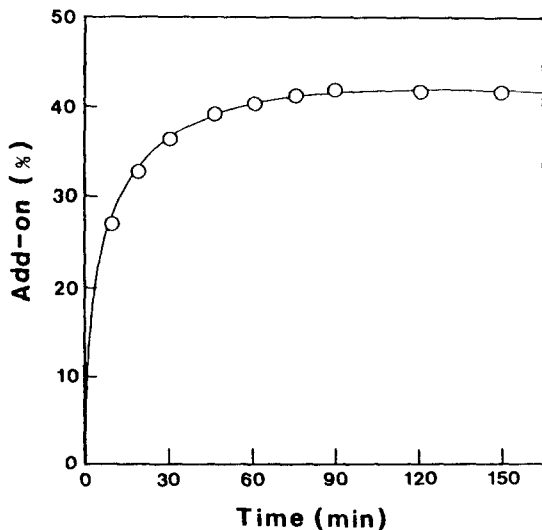


Fig. 1. Effect of reaction time on the weight increase. Reaction conditions : methacrylamide 60% owf, liquor ratio 1 : 20, potassium persulfate 1.7%, pH 3.77, 90°C.

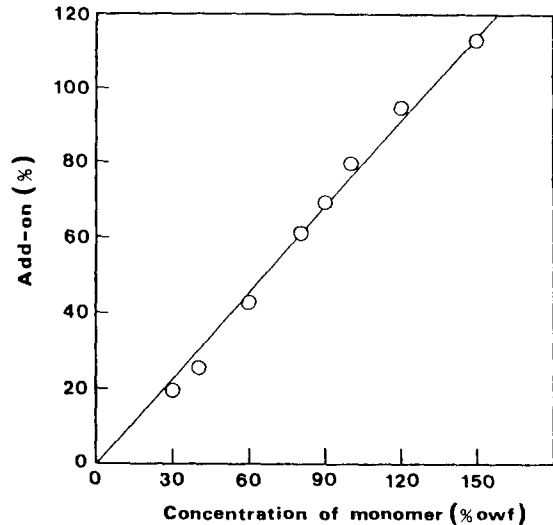


Fig. 2. Effect of methacrylamide concentration on the weight increase. Reaction time is 60 min and other conditions are the same as Fig. 1.

이루어지는 것이 보통이지만 MAA는 水溶性이며, 高率의 加工에서도 絹 本來의 촉감을 손상시키지 않으므로, 본 실험에서는 40% 정도의 무게증가율을 갖는 monomer 濃度 60% owf를 選定하여 다른 反應條件의 측정에 사용하였다.

#### 3. 開始劑의 濃도와 무게증가율

일반적으로 重合에 있어서는 開始劑의 種類에 따라 分解活性化 energy에 차이가 생기며, 또 開始劑의 分解速度 차이에 따라 重合速度가 영향을 받게 된다. 이러한 絹에 대한 vinyl monomer의 重合 mechanism에 관해서는 정확하게 밝혀져 있지는 않지만, 開始劑로는 水溶性이며, 開始劑效率도 높은 potassium persulfate가 널리 사용되고 있다.

본 실험에서는 加工處理의 適正條件을 찾기 위해 開始劑의 濃도에 따른 무게증가율을 측정하고, 그림 3에서와 같이 monomer의 濃도가 60% owf인 경우, 開始劑의 濃도가 1.7% 부근에서 무게증가율이 최대값을 보였다.

開始劑濃도의 增加에 비례하여 무게증가율이 급격히 증가하여, 1.7% 정도에서 최대값을 보인 후, 점차 완만하게 減少하는 경향을 나타내고 있다. 이렇게 무게증가율에 있어서 최대값을 나타내는 것은, 일반적으로 開始劑濃도가 어느 한계를 넘어 너무 높은 경우에는 重合度가 낮아져서, 未反應 homopolymer를 제거할 때 低重合度의 polymer는 쉽게 제거되기 때

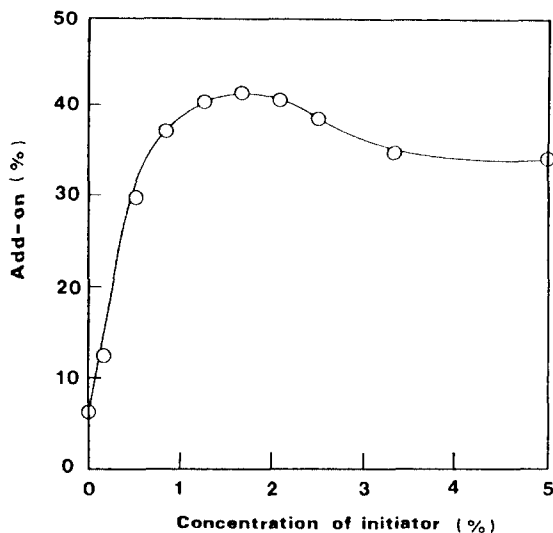


Fig. 3. Effect of potassium persulfate as an initiator on the weight increase. Experimental conditions are the same as Fig. 2.

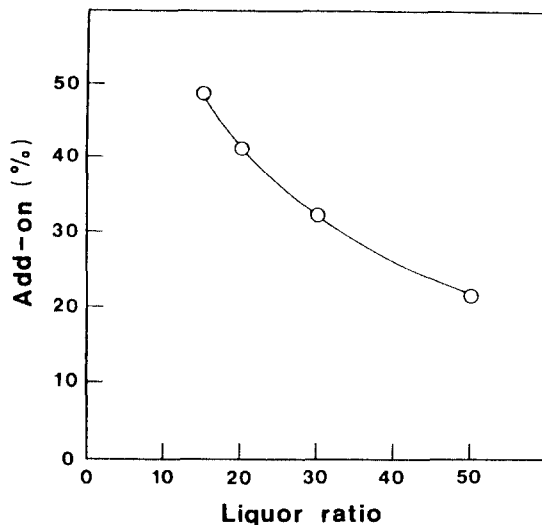


Fig. 5. Effect of liquor ratio on the weight increase. Experimental conditions are the same as Fig. 2.

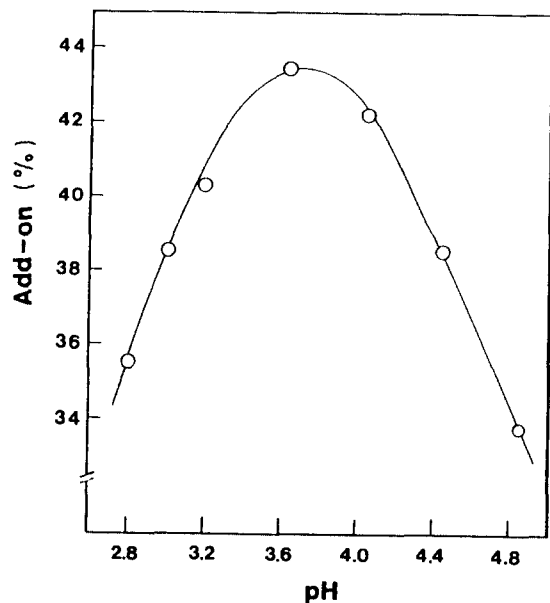


Fig. 4. pH dependence of the MAA treated silk fibers. pH was adjusted with buffer solution. Experimental conditions are the same as Fig. 2.

문으로 생각된다.

본 실험에서는 무게증가율이 최대값을 보이는 開始劑濃度 1.7%를 最適條件으로 하였다.

#### 4. pH 변화에 따른 무게증가율

그림 4는 反應液의 初期 pH 값과 무게증가율과의 관계를 나타낸 것으로 pH 3.8 정도까지는 pH 값이 낮아질수록 무게증가율이 증가하였지만, pH가 3.8보다 낮은 경우에는 반대로 무게증가율이 감소하였다.

Potassium persulfate를 開始劑로 하여 絹纖維에 대한 MAA 處理에 있어서 pH 變化에 따른 무게증가율의 변화는 여러가지 要因이 複合的으로 작용할 것으로 생각된다. 즉, 開始劑로부터 sulfate ion radical의 生成, 絹 fibroin 構造의 變化, 絹纖維와 開始劑와의 相互作用, 絹纖維와 monomer와의 親和力, 開始劑와 monomer와의 反應性 等の 要因이 複合的으로 작용하여 特定 pH에서 무게증가율이 최대값을 나타내는 것으로 생각된다.

본 실험에서는 무게증가율이 최대값을 나타낸 pH 3.8을 最適의 實驗條件으로 설정하였다.

#### 5. 浴比와 무게증가율

反應時間 및 反應溫度와 더불어, 浴比는 加工處理에 있어서 經濟性과 밀접한 관계를 가지고 있다.

그림 5는 試料에 대한 monomer의 濃도는 同一하고 處理浴比를 달리한 경우의 浴比와 무게증가율과의

관계를 나타낸 것으로서, 용비가 높아짐에 따라 무게증가율이 감소하는 것으로 나타났다.

이러한 결과로부터 주어진 實驗條件 내에서 加工處理의 경제적인 면을 고려하면, 될 수 있는 한 용비를 낮추는 것이 좋지만 용비가 지나치게 낮으면 加工處理가 不均一하게 되어 加工斑點 등을 誘發하여 얼룩이 생겨 染斑 등을 誘發시킬 수도 있으므로, 본 실험에서는 이 점을 고려하여 용비를 1:20으로 하였다.

#### IV. 摘 要

反應開始劑로 potassium persulfate를 사용하여 methacrylamide(MAA)를 絹纖維에 처리함에 있어서 그 反應 mechanism을 규명하기 위한 基礎資料를 얻기 위하여, monomer의 濃度, 開始劑의 濃度, pH, 용비, 反應時間 등의 反應條件을 달리하여 무게증가율을 관찰하였다.

얻어진 結果를 요약하면, MAA 加工絹絲는 monomer 濃도에 비례하여 무게가 증가되었으며, 開始劑로 사용한 potassium persulfate의 濃度は 1.7% 부근에서 무게증가율이 최대값을 보였으며, buffer 溶液을 사용한 反應浴의 初期 pH 값은 3.8 부근에서 무게증가율이 최대값을 나타내었다.

#### 引 用 文 獻

- 德永達郎 · 石黒善夫(1981) 過硫酸カリウムを反應開始劑とする絹へのメタクリルアミド의 그래프트重合. 日蠶雜 50(6) : 501-505.
- Lenka, S.(1982-1983) Grafting of vinyl monomers onto silk fibers. J. Macromol. Sci. -Rev. Macromol. Chem. Phys. C22(2) : 303-342
- 加古武 · 片山明(1985) 메타크릴리아미드 그래프트 絹織物の染色堅ろう度. 日蠶雜 54(3) : 191-196.
- Kurimoto, H.(1978) Finishing of silk. Chemical Abstract 89 : 112139w.
- 沈貞燮 · 金英德(1969) 堅에 對한 methacrylamide의 그래프트重合에 關한 研究. 大韓化學會誌 13(4) : 365-371.
- 鹽崎英樹(1985) 絹의 그래프트加工-研究と技術について. 日蠶雜 54(2) : 91-100.
- 宋泰玉 · 金英德 · 盧益三(1966) 그래프트重合에 의한 絹織物の 改質에 關한 研究. 研究報告(國立工業研究所) 16 : 7-12.
- 塚田益裕 · 山口雪雄(1987) 메타크릴리아미드 그래프트 加工絹絲의 力學的 特性と 内部充填ポリマー의 熱的 特性. 日蠶雜 56(2) : 157-161.
- 八木岡邦雄 · 青木 昭 · 北村愛夫 · 生稻雄成 · 仲道 弘 · 鹽崎英樹(1985) 絹加工技術의 現狀と 今後의 課題. 日蠶雜 54(54) : 328-342.