

綿纖維에 대한 Methyl Methacrylate의 乳化 그라프트 重合

裴 玄 淑 · 柳 孝 仙* · 金 聲 連*

昌原大學校 自然科學大學 衣類學科, *서울大學校 家政大學 衣類學科

Emulsion Graft Copolymerization of Methyl Methacrylate onto Cotton Fiber

Hyun-Sook Bae, Hyo-Seon Ryu* and Sung-Reon Kim*

Dept. of Clothing and Textiles, College of Natural Science, Chang-won National University

*Dept. of Clothing and Textiles, College of Home Economics, Seoul National University

(1991. 6. 5. 접수)

Abstract

Emulsion graft copolymerization of MMA onto cotton fiber using Ce(IV) salt as an initiator was carried out. Graft yield and graft efficiency were observed according to the kinds and concentrations of emulsifier and polymerization conditions. The physical properties of MMA grafted cotton fabric were investigated.

The results of this study were as follows:

1. The highest graft yield of emulsion graft polymerization occurred at the concentration below cmc of emulsifier, which was different from emulsion polymerization. Nonionic surfactant as an emulsifier was more effective than anionic one.
2. The highest graft yield was obtained at the initiator concentration 1×10^{-2} mol/l. The viscometric molecular weight of PMMA was in the order of 10^6 .
3. As reaction time increased, the graft yield increased but the graft efficiency decreased.
4. Elevation of reaction temperature resulted in increase of graft yield. The apparent activation energy of MMA graft polymerization was 4.72 Kcal/mol.
5. Physical properties of MMA grafted cotton fabric varied with increase of grafting. Thickness and stiffness showed a noticeable increase, whereas tensile strength and elongation was slightly increased. Crease recovery increased as the graft yield increase up to 50% and decreased thereafter.

I. 序 論

纖維에의 그라프트 중합에는 Ce(IV)鹽이 알코올, 지올, 알데히드, 아민 등의還元性基를 가진有機物과 쉽게複合體를 만들고酸化還元反應系에서 줄기 중합體에 래디컬을 형성하여 그라프트 중합體를 생성한다는 Mino¹⁾ 등의 보고이후 여러가지纖維에의 그라프트 중합에 Ce(IV)鹽을 開始劑로 하는 研究가 많이 시도되고 있다.

Ce(IV)鹽에 의한 그라프트 중합은 一電子轉移(single electron transfer)에 의해 비닐 중합을 일으킬 수 있는 자유래디컬이 셀룰로오스 分子鎖에 직접 형성되므로써 중합이 용이하게 이루어질 뿐만 아니라 單獨 중합體의 量도 減少하게 된다¹⁾. 이때 그라프트 중합의 開始反應은 셀룰로오스 分子內 C₆ 위치의 primary methylol 基에서 자유래디컬이 직접 생성되어 反應이 開始되거나¹⁾, 無水글루코오스 單位體의 C₂~C₃ 글리콜 基사이의 結合이 끊어져 카보닐 基와 래디컬이 생성되어 그라프트 중합이 일어난다²⁾. 또한 셀룰로오스의 分子 末端에 있는 헤미아세탈 基가 Ce(IV)鹽에 의해 공격을 받아 카르보닐 基와 옥시래디컬이 생성되는데³⁾, 이때에는 블록 중합體가 생성된다^{4,5)}. 이와같이 Ce(IV)鹽에 의한 開始反應은 중합條件에 따라 primary methylol 基와 1, 2-글리콜 基 또는 헤미아세탈 基에서 일어나 중합이 진행된다.

여기에서 Ce(IV)鹽을 開始劑로 한 그라프트 중합에는 특히 아크릴아미드(AM), 아크릴로니트릴(AN)과 아크릴酸 및 메타아크릴酸 에스테르 單量體가 適合하나⁶⁾, 單量體 自身の 反應性, 纖維에의 單量體 擴散速度, 물에의 溶解性이 복합적으로 작용하여 영향을 준다⁷⁾. 이러한 單量體의 反應性은 纖維의 種類에 따라 다소 차이를 보이나, 대개 비닐아세테이트(VAc)나 스티렌(St)에 비해 보다 極性이 큰 메틸 메타아크릴레이트(MMA)나 메틸 아크릴레이트(MA)의 反應性이 더 좋다. 특히 MMA는 疎水性이면서 活性이 크며 α-메틸 基가 單量體의 π 電子密度를 증가시켜 金屬과 쉽게 킬레이트를 형성하므로써⁸⁾ 그라프트 중합이 용이하게 일어날 것으로 생각된다.

MMA의 그라프트 중합에 관한 연구중에서 Huque 등⁹⁾은 麻纖維에 그라프트 중합을 시도하여 다른 單量體

에 비해 MMA의 反應성이 큼을 증명하였고, Imoto 등¹⁰⁾은 無觸媒下에서 綿纖維에 그라프트 중합을 하였으며, Lenka¹¹⁾ 등은 開始劑로 V(V)鹽 사용하여 그라프트 중합을 하였다. 그러나 Ce(IV)鹽을 開始劑로 하여 綿纖維에 그라프트 중합時 中合條件에 따른 그라프트 效果에 대한 비교와 그라프트 된 纖維의 物性變化에 대한 구체적인 研究가 미흡하다.

한편 그라프트 중합時 乳化劑를 사용하면 그라프트 率이 향상된다는 보고가 있다. 鳥飼¹²⁾는 폴리 프로필렌에 VAc를 乳化 그라프트 중합시킨 결과 塊狀 中合, 溶液 中合에서 보다 그라프트 率이 좋다고 하였다. 井手¹³⁾ 등은 PVA에 아크릴酸 에스테르를 乳化 그라프트 중합하였는데 實驗에 사용한 乳化劑의 種類에 관계없이 乳化劑를 사용하지 않았을때 보다 그라프트 率이 크게 증가한다고 하였다.

따라서 본 연구에서는 Ce(IV)鹽을 開始劑로 하고 單量體로 中合活性이 큰 MMA를 택하여 乳化 그라프트 중합에 의한 綿纖維에의 그라프트 中合舉動을 反應條件에 따라 검토하고, 이를 綿織物에 적용하여 그라프트 中合效果를 비교하므로써 乳化劑 및 開始劑에 의한 영향을 살펴보고 아울러 MMA만의 그라프트 중합에 의한 개선점을 찾기 위해 그라프트 中合 綿織物의 성질중에서 長點은 그대로 유지하면서 短點을 찾아내어 이를 보완하기 위한 자료로 삼고자 하였다.

II. 實 驗

II-1. 試料 및 試藥

II-1-1. 試料

綿纖維는 韓國 衣類試驗 檢査所에서 製作한 纖維類 製品의 染色 堅牢度 試驗用 添附 白布(KS K 0915, 密度 141×135/5 cm)를 拔糊, 精練한 織物과 綿織物을 粉碎機(Wiley Mill, Model CM-S)로 절단하여 20 mesh 이하의 纖維粉末로 만들어 사용하였다.

II-1-2. 試藥

開始劑: ceric ammonium nitrate (CAN), 試藥 特級, Fluka

單量體: methyl methacrylate (MMA), 試藥 特級, 純正化學株式會社

窒素 氣流下에서 減壓 蒸溜(44~46°C/100 mmHg)한 후 冷藏 保管하여 사용하였다.

乳化劑: sodium lauryl sulfate (SLS), 試藥 1級, 關東化學株式會社

비누(sodium stearate), 試藥 1級, 關東化學株式會社

triton X-100 (polyethylene glycol mono-p-iso-octylphenyl ether, 附加 물數 9~10), 試藥 1級, 國產化學株式會社

窒酸은 試藥 特級(Shinyo Pure Chem. Co. Ltd.)을 사용하였고, 아세톤, 에탄올 등 기타 試藥은 市販 1級品을 그대로 사용하였다.

II-2. 乳化 그래프트 重合

還流 冷却器, 攪拌器, 窒素 流入管, 溫度計가 장치된 300 ml 4口 플라스크를 恒溫水槽에 장치한 후 窒素 氣流를 통과시켜 반응용기 중의 窒素를 모두 窒素로 置換하였다. 물, 單量體(5×10^{-1} mol/l), 乳化劑를 반응용기에 넣은 후 窒素 氣流下에서 氣密 攪拌器로 격렬히 攪拌하여 單量體를 乳化시켜서 一定 溫度에 이르면 서서히 攪拌하면서 窒酸溶液(1×10^{-2} mol/l)에 溶解시킨 所定 濃度の 開始劑와 함께 綿纖維 粉末 0.5g을 넣고 액비 1:200으로 하여 그래프트 重合反應을 진행시켰다. 反應이 끝나면 유리 濾過器(1G₃)로 試料를 濾過하고 30°C의 에탄올로 충분히 씻어 乳化劑를 除去한 후 Soxhlet 裝置를 사용하여 아세톤으로 48시간 이상 抽出하고 50°C 이하에서 眞空乾燥시켜 抽出 前後의 重量減少量을 單獨 重合體 量으로 간주하여 그래프트 率(G.Y.)과 그래프트 效率(G.E.)을 다음 式에 의해 산출하였다.

그래프트 率(%)

$$= \frac{\text{그래프트된 重合體의 무게}}{\text{그래프트 重合前 셀룰로오스의 무게}} \times 100$$

그래프트 效率(%)

$$= \frac{\text{그래프트된 重合體의 무게}}{\text{그래프트된 重合體와 單獨 重合體의 總무게}} \times 100$$

II-3. 그래프트 分枝의 分離

그래프트 重合 纖維에서 그래프트 重合된 PMMA를 分離하기 위해 黃酸을 사용하여 纖維素鎖를 加水分解하였다. 試料 약 1g에 72% 黃酸 20 ml를 加하고 때때로 攪拌하면서 30°C에서 4시간 동안 溶解시킨 후 물로 稀釋하여 3% 黃酸溶液으로 만들었다. 이 溶液을 2시간 동안 끓여서 綿纖維를 완전히 加水分解하고 分離된 白色 沈澱物을 충분히 水洗한 후 眞空乾燥시켜 얻은 그래프트 重

合體를 정제하기 위해 아세톤에 溶解하여 濃縮시킨 후 다량의 메탄올에 넣어 重合體를 沈澱시켜 眞空乾燥시켰다.

II-4. 그래프트 된 PMMA의 分子量 測定

그래프트 된 PMMA를 아세톤에 용해하여 Ubbelohde 점도계를 사용하여 intrinsic viscosity를 구하고 다음 식¹⁴⁾에 의하여 平均 分子量을 계산하였다.

$$[\eta] = 0.96 \times 10^{-4} M^{0.69} \quad (1)$$

II-5. 그래프트 重合 織物의 物性 測定

II-5-1. 두께

KS K 0506에 따라 두께 測定器(Tecklock dial gauge SM-112)로 그래프트 重合 綿織物의 두께를 測定하였다.

II-5-2. 引張強度

引張強度 및 伸度は Instron (Model 1130)을 사용하여 ravelled strip 法으로 測定하였는데 얻어진 試料 크기에 제한이 있어 經絲方向에 대해 다음과 같이 실험하였다.

試料 크기: 1.5 cm 길이 方向

파지 距離: 2.5 cm

cross head speed: 20 cm/min

chart speed: 50 cm/min

II-5-3. 防皺度

몬산토 구김回復 測定器를 사용하여 KS K 0550에 따라 開角度를 측정하여 다음 式에 의해 구하였으며 濕潤時 防皺度は 시료를 20°C 증류수에 5분간 침지후 여과지로 수분을 제거하고 乾燥時 防皺도와 같은 방법으로 측정하였다.

$$\text{防皺度} = \frac{\alpha}{180} \times 100 \quad (\alpha: \text{開角度})$$

II-5-4. 剛軟度

클라크 柔軟度 測定器를 사용하되 試料의 크기에 제한이 있어 便法으로 試料길이를 1.5×6 cm로 하여 經絲方向을 취해 測定하였다. 이때 시험편을 시험기의 로울러 사이에 일정한 길이(5.5 cm)가 되도록 끼우고 손잡이를 左右로 돌려 左右에서의 屈曲角의 습으로 표시하였다.

III. 結果 및 考察

開始劑, 單量體, 重合體의 혼합물이 존재하는 그래프트重合系에 乳化劑를 첨가하면 界面活性劑에 의한 섬유의 膨潤이 증진되고 섬유내부로 開始劑와 單量體의 침투가 촉진되므로¹⁵⁾ 乳化 그래프트重合은 乳化劑를 사용하지 않은 그래프트重合과 상이한 거동을 보일 것으로 생각되는데, 前報¹⁵⁾에 의하면 乳化 그래프트重合은 開始反應과 그래프트重合反應을 분리시킨 2段階 그래프트重合에 비해 低濃度의 單量體로도 効果的인 그래프트重合이 가능하였다.

일반적으로 不均一系인 乳化 그래프트重合에서 乳化劑는 미셀內의 單獨重合을 촉진하거나 줄기重合體로 單量體의 擴散을 促進하는데 이 두가지 작용은 競合의으로 일어난다¹⁵⁾. 乳化劑의 濃度가 cmc 이하일 때는 乳化劑가 單量體를 乳化시켜 重合系로부터 분리하여 그래프트重合過程에서 單獨重合體의 생성을 억제함과 동시에 纖維內部로 開始劑와 單量體의 浸透가 促進되어 줄기重合體에서의 그래프트重合이 진행되는 반면, 乳化劑의 濃度가 cmc 이상일 때는 미셀이 형성되어 래디컬이 쉽게 미셀內로 流入되므로 一般 乳化重合에서와 같이 單獨重合이 促進되어¹⁷⁾ 결국 그래프트 効率が 감소하게 되는 것이다. 더욱이 乳化劑를 포함한 重合系에 水溶性 觸媒를 사용한 경우에는 觸媒가 界面活性劑 分子의 凝集을 촉진시켜 미셀의 生成이 많아지게 되므로 觸媒를 사용하지 않은 경우보다 cmc가 낮아지게 되어¹⁸⁾ 最大의 그래프트率을 나타내는 乳化劑의 濃度가 달라질 것으로 생각되므로 乳化劑의 種類 및 濃度에 따른 그래프트重合 效果를 검토할 필요가 있다.

III-1. 乳化 그래프트重合

III-1-1. 乳化劑 種類의 影響

乳化劑는 종류에 따라 미셀 形成能力, 單量體 分散力, 纖維에의 浸透性 등이 차이가 나는데 이온계 界面活性劑를 사용했을 경우는 안정된 乳化液을 형성하고 미셀內의 重合이 촉진되나 單量體의 浸透性이 떨어지는 반면, 비이온계 界面活性劑의 경우는 單量體가 줄기重合體로의 확산이 용이하나 乳化液의 安定性이 떨어지므로¹⁵⁾ 綿纖維에 대한 MMA의 乳化그래프트重合에서 더 效果的인 乳化劑를 선택하기 위해 이온계 界面活性劑로 SLS를 사

용하였고, 비이온계 界面活性劑로는 triton X-100을 택하였는데 SLS에는 거품의 발생을 억제하기 위해 5% (w/w)의 비누를 혼합하여 실험하였다. 이때 開始劑의 濃度는 $1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$, 單量體의 濃度는 $5 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$, 乳化劑의 濃度는 모두 cmc 이하로써 SLS는 $6 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, triton X-100은 $8 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 로 하여 60°C에서 2시간 동안 重合한 결과를 Table 1에 나타내었다.

이에 의하면 triton X-100을 사용했을 경우는 SLS를 사용시 보다 그래프트率과 그래프트 効率が 모두 높아 MMA의 乳化 그래프트重合에서 비이온계 界面活性劑가 더 效果的임을 알 수 있는데 이는 비이온계 界面活性劑가 섬유 내부로의 침투가 쉬워 그래프트重合이 용이하게 일어났기 때문으로 생각된다.

Table 1. Effect of emulsifier type on MMA graft polymerization

Emulsifiers	G.Y. [%]	G.E. [%]
SLS	136.3	56.5
Triton X-100	201.9	65.0

III-1-2. 乳化劑 濃度의 影響

乳化 그래프트重合은 開始反應과 그래프트重合反應을 分離시킨 2段階 溶液 그래프트重合에 비해 그래프트率이 2배이상 向上되나¹⁶⁾, 乳化劑의 濃度가 그래프트重合에 影響을 미칠 것으로 생각되어 이에 대한 검토를 하였다. 乳化劑로는 비이온계 界面活性劑인 triton X-100을 사용하고 MMA의 濃度를 $5 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$, 開始劑의 濃度를 $1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 로 하여 60°C에서 2시간동안 그래프트重合하였다. 여기에서 Ce(IV)鹽을 開始劑로 사용한 그래프트重合에는 酸의 존재가 必須的이며 특히 窒酸이 가장 效果的이라고 하였으므로¹⁹⁾ 開始劑 溶液은 $1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 의 窒酸酸性溶液으로 사용하였다.

Fig. 1은 乳化劑의 濃度에 따른 그래프트率 및 그래프트 効율을 나타낸 것으로써 乳化劑의 濃度가 $8 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 까지 그래프트率이 增加하다가 그 이후 減少하였다. 乳化 그래프트重合은 乳化劑의 作用으로 미셀內의 單獨重合과 줄기重合體로의 그래프트重合이 競合의으로 일어난다¹⁵⁾. 本 實驗에서 사용한 triton X-100의 cmc는 $9 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ (at 30°C)²⁰⁾인데 乳化劑의 濃度가

cmc 이하이면 줄기 중합체에 형성된 래디칼에 의해 開始劑와 單量體의 浸透가 促進되어 줄기 중합체에서 그라프트 重合이 활발히 進行되나 乳化劑의 濃度가 cmc 이상으로 增加하면 미셀수가 增加하게 되고 生成된 래디칼이 미셀속으로 용이하게 浸透하여 單獨 重合을 促進하게 되므로 그라프트 効率が 떨어지게 된다.

이와같이 乳化 그라프트 重合은 미셀內에서 重合을 일으키는 一般 乳化 重合과는 다른 機構임을 보여주고 있으므로 乳化劑의 濃度를 最適值로 하여 미셀內의 單獨 重合을 抑制하는 條件을 찾는 것이 그라프트 重合效果를 向上시키는 方法이므로 本 研究에서는 triton X-100의 濃度를 cmc 이하인 8×10^{-4} mol/l로 하여 實驗하였다.

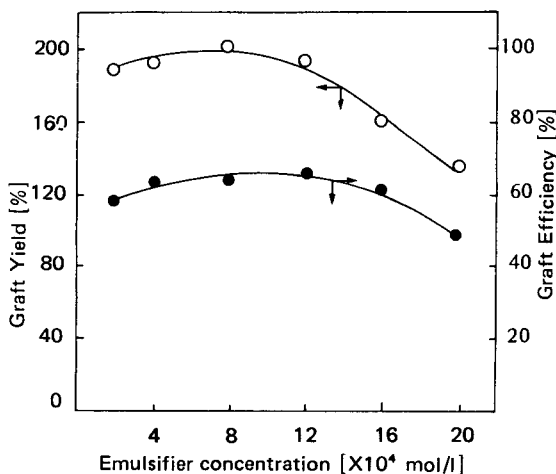


Fig. 1. Effect of emulsifier concentration on MMA graft polymerization.

Graft polymerization conditions:

CAN conc.	1×10^{-2} mol/l
MMA conc.	5×10^{-1} mol/l
HNO ₃ conc.	1×10^{-2} mol/l
temp.	60°C
time	2 hrs

III-1-3. 開始劑 濃度의 影響

開始劑의 濃도가 그라프트 重合에 미치는 影響을 檢討하기 위해 開始劑 濃度를 變化시키면서 乳化劑의 濃度를 8×10^{-4} mol/l, MMA의 濃度를 5×10^{-1} mol/l로 하여 60°C에서 2시간 동안 그라프트 重合한 結果를 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2에 의하면 그라프트 率은 開始劑의 濃도가 $1 \times$

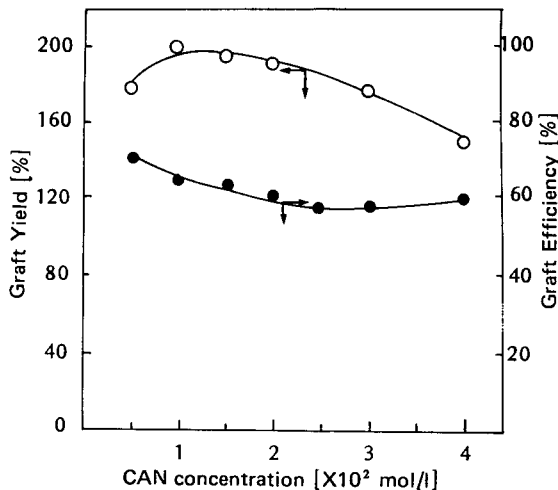


Fig. 2. Effect of CAN concentration on MMA graft polymerization.

Graft polymerization conditions:

Triton X-100 conc.	8×10^{-4} mol/l
MMA conc.	5×10^{-1} mol/l
HNO ₃ conc.	1×10^{-2} mol/l
temp.	60°C
time	2 hrs

10^{-2} mol/l까지 增加 하다가 減少하였다. 여기에서 Ce (IV)鹽의 濃도가 낮을 때에 開始劑 濃度の 增加에 따라 그라프트 率이 增加한 것은 셀룰로오스에 重合據點이 많이 형성되므로²¹⁾ 그라프트 重合이 활발히 進行되었기 때문이며, 開始劑의 濃도가 높을때에 濃度の 增加에 따라 그라프트 率이 減少한 것은 開始劑에 의한 酸化性 終結 反應 速度가 增加하기 때문²²⁾으로 생각된다.

한편 Fig. 2에서 그라프트 効率は 開始劑의 濃도가 증가함에 따라 계속 減少하는 傾向을 나타내었다. 그라프트 重合反應이 개시되면 ceric 이온은 셀룰로오스에 吸着되어 消耗되는데 이때 重合系에서 反應하지 않았거나 吸着되지 않은 ceric 이온이 單量體로 轉移되어 單獨 重合에 참여하게 된다³⁾. 특히 極性인 單量體의 경우 Ce (IV)鹽 水溶液內에서 Ce(IV)-纖維-單量體 系 사이에 單量體 主-반계 錯物을 形成하여 纖維에서는 그라프트 重合을 일으키고 單量體間에는 單獨 重合反應을 進行시키며⁴⁾, 이때 Ce(IV)鹽에 의한 單獨 重合反應은 水和된 Ce(IV)鹽이 單量體와 π -複合體를 형성하므로써 일어난다⁸⁾. 그러므로 開始劑의 濃도가 增加함에 따라 이미 많이 開始되고 活性化에너지가 낮은 單獨 重合의 反應速度가 促進되어 그라프트 効率が 減少한 것으로 생각

된다.

III-1-4. 反應時間의 影響

反應時間이 그라프트 重合에 미치는 影響을 檢討하기 위해 乳劑의 濃度를 $8 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, 開始劑의 濃度를 $1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$, MMA의 濃度를 $5 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$ 로 하여 60°C 에서 그라프트 重合한 結果는 Fig. 3과 같다. 이를 보면 反應時間이 길어짐에 따라 그라프트 率은 增加한 반면 그라프트 效率은 減少하는 傾向을 나타내고 있으므로 時間이 지남에 따라 單獨 重合이 優勢하게 일어나는 것으로 생각된다. 이것은 反應初期에 水溶液內에서 줄기 重合體에 生成된 래디컬에 의해 그라프트 重合體가 많이 生成되었으나 反應이 진행됨에 따라 單獨 重合體의 生成이 더욱 활발하여져서 그라프트 率의 上昇이 鈍化되었기 때문으로 보인다.

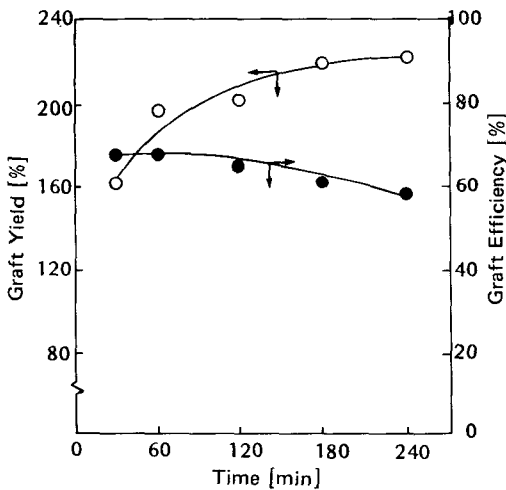


Fig. 3. Effect of reaction time on MMA graft polymerization.

Graft polymerization conditions:

CAN conc.	$1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$
Triton X-100 conc.	$8 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$
MMA conc.	$5 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$
HNO_3 conc.	$1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$
temp.	60°C

여기에서 反應時間이 1시간 정도 지나면 그라프트 率의 上昇이 鈍化되나 그라프트 重合을 충분히 活性化시키기 위해서는 2시간 정도가 適當한 것으로 생각되어 그라프트 重合反應은 2시간으로 하였다.

III-1-5. 反應溫度의 影響

反應溫度가 그라프트 重合에 미치는 影響을 檢討하기 위해 乳劑와 開始劑의 濃度를 各各 $8 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, $1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 로, MMA의 濃度를 $5 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$ 로 하여 2시간동안 그라프트 重合한 結果를 Fig. 4에 나타내었다. 여기에서 보면 溫度가 上昇함에 따라 그라프트 率이 크게 增加하였고 그라프트 效率은 큰 變化가 없었다. 一般적으로 그라프트 重合의 活性化 에너지는 單獨 重合의 活性化 에너지 보다 높다²³⁾. 따라서 溫度가 높아지면 單量體의 擴散과 줄기 重合體에서 래디컬 生成이 促進되는 것이다. 그러나 溫度가 상승함에 따라 그라프트 效率은 큰 變化를 나타내지 않았는데, 이는 纖維의 膨潤性이 增加하고 줄기 重合體로 開始劑와 單量體의 擴散이 용이해져²⁴⁾ 그라프트 率이 向上됨과 아울러 單獨 重合도 활발하게 일어났기 때문이다. 그리하여 본 實驗에서의 反應溫度는 그라프트 率의 상승이 鈍化된 60°C 로 택하였다. 한편 그라프트 重合의 反應溫度 依存性을 살펴보기 위해 다음과 같은 아레니우스式을 이용하였다.

$$k = Ae^{-E/RT} \quad (2)$$

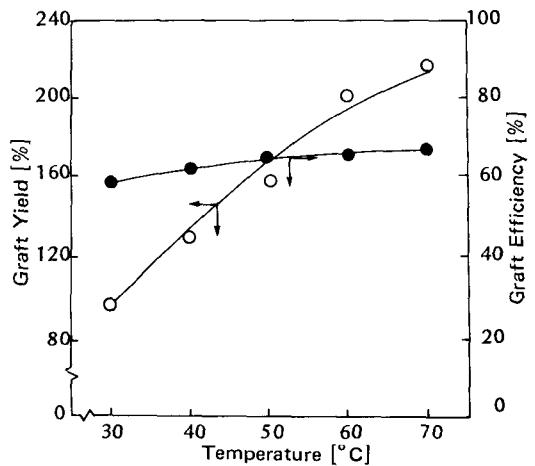


Fig. 4. Effect of reaction temperature on MMA graft polymerization.

Graft polymerization conditions:

CAN conc.	$1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$
Triton X-100 conc.	$8 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$
MMA conc.	$5 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$
HNO_3 conc.	$1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$
time.	2 hrs

여기에서 k 는 速度常數, A 는 衝突頻度因子, T 는 絶對溫度, R 은 氣體常數를 나타낸다. 이때 그래프트 重合된 量으로부터 계산한 그래프트 重合 反應速度(G_p :rate of graft polymerization, g/min)의 對數($\log G_p$)를 $1/T$ 에 대해 아레니우스 플롯한 것이 Fig. 5이며 이 직선의 기울기로 부터 계산한 겔보기 活性化 에너지는 4.72 Kcal/mol 이었다.

Ce(IV)鹽에 의한 MMA의 그래프트 重合에 관한 연구에서 나타난 活性化 에너지는 麻纖維의 경우⁹⁾ 7.74 Kcal/mol 이고, PET纖維의 경우²⁵⁾ 6.2 Kcal/mol 정도인데 비해 本 實驗에서 얻은 겔보기 活性化 에너지는 4.72 Kcal/mol로서 가장 적게 나타났으므로 綿纖維는 다른 纖維에 비해 보다 낮은 溫度에서도 그래프트 重合 反應이 용이하게 일어남을 알 수 있다.

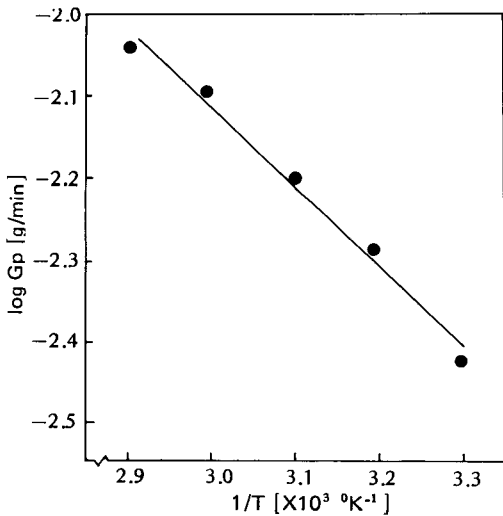


Fig. 5. Arrhenius plot for MMA graft polymerization.

III-1-6. 그래프트 된 PMMA의 分子量

開始劑 濃度 변화에 따라 그래프트 重合된 綿纖維에서 분리한 PMMA의 粘度 平均 分子量을 측정된 결과를 Table 2에 나타내었다.

이에 의하면 Ce(IV)鹽의 濃度가 증가함에 따라 PMMA의 分子量이 대개 감소한 것으로 나타났는데 이는 Ce(IV)鹽에 의하여 생성된 래디컬이 성장하고 있는 그래프트 重合體의 酸化性 終結反應을 촉진하게 되어 PMMA의 分子量이 감소한 것으로 생각된다.

Table 2. Effect of initiator concentration on average molecular weight of g-PMMA

CAN [$\times 10^{-3}$ mol/l]	G.Y. [%]	Average molecular weight [$\times 10^{-6}$]
5	179.0	3.84
10	201.9	4.02
15	195.5	3.75
20	192.0	3.67
25	184.5	3.50
30	176.9	3.38
40	150.4	3.14

III-2. 그래프트 重合 織物의 物性

綿纖維에 대한 MMA의 乳化 그래프트 重合에서 여러 가지 反應條件에 따라 重合學動이 差異를 나타내었으므로 이것을 토대로 하여 실제적인 측면에서의 적용성을 검토해 보기 위해 綿織物에 MMA를 그래프트 重合하여 두께, 防皺度, 引張強度, 伸度, 剛軟度を 測定하였다. 이때 重合條件은 乳化劑의 濃度を 8×10^{-4} mol/l, MMA의 濃度を 5×10^{-1} mol/l로 하여 60°C에서 2시간 동안 開始劑의 濃도를 變化시키면서 그래프트 重合하였다.

III-2-1. 防皺度

Fig. 6은 그래프트된 織物의 乾燥時와 濕潤時의 防皺

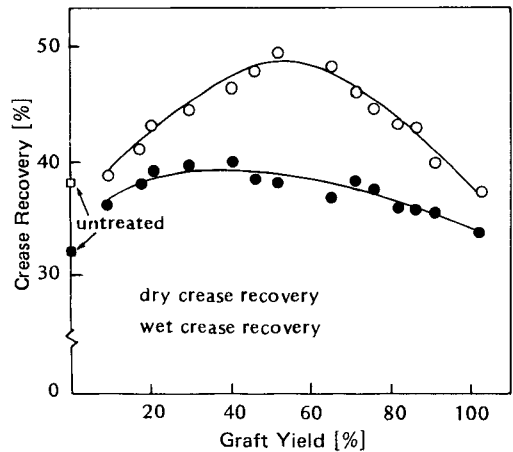


Fig. 6. Relation between crease recovery and graft yield of MMA grafted cotton fabrics.

도를 나타낸 것으로 그래프트率が 증가함에 따라防皺도가 증가하다가 그래프트率が 어느한계 이상이 되면 감소하여綿織物の防皺性向上에 그래프트重合이 어느정도 효과적임을 알 수 있다. 또한乾燥時보다濕潤時防皺도가 더 감소하였는데 이것은纖維가濕潤이 되면水分이纖維内のcrosslink를 약화시키고구김형성을도왔기 때문으로 생각된다. 또한 그래프트率が 아주 낮을때濕潤防皺도의增加率が 더 큰 것은疏水性重合體의 그래프트重合으로水分의 영향을 덜 받기 때문으로 생각된다.

Negishi 등²⁶⁾은 면직물에 아크릴酸 에스테르單量體를 그래프트重合時防皺도가 크게向上되었다고 하였는데 이는水溶性媒質內에서膨潤된綿纖維의非結晶領域에單量體가 그래프트重合되어結晶領域間的距離가 증가되거나非結晶領域內의2차結合이破壞되므로써綿纖維가open structure를 갖기 때문이라고 하였다. 그러나MMA는아크릴酸 에스테르單量體에 비해柔軟하지 못하고가지가 많이 붙어있어뻣뻣한편이므로 그래프트率在 어느 정도 이상이 되면綿織物이강직해져 오히려구김回復이 방해를 받는 것으로 생각된다. 그러므로防皺度低下를最少化하기 위해 적절한 그래프트率을 얻을 수 있는 그래프트重合條件의選擇이要求된다.

III-2-2. 引張強度

Fig. 7은 MMA를 그래프트重合한織物の引張強度

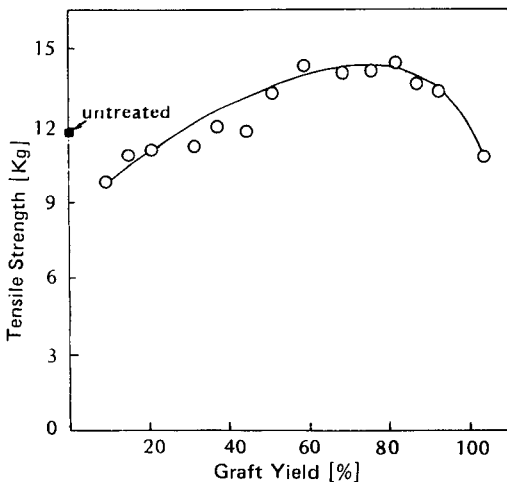


Fig. 7. Relation between tensile strength and graft yield of MMA grafted cotton fabrics.

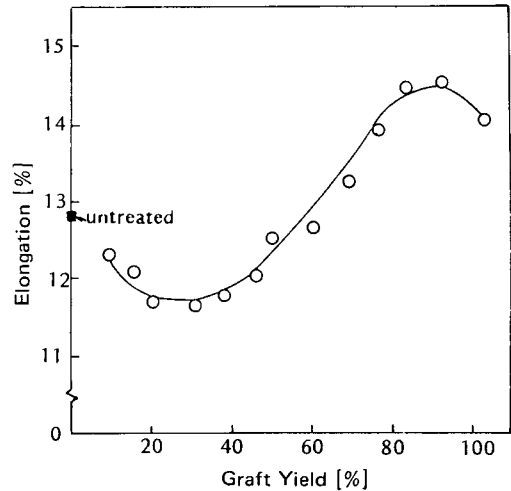


Fig. 8. Relation between elongation and graft yield of MMA grafted cotton fabrics.

를 그래프트率에 따라 나타낸 것으로 그래프트率在 낮을때에는引張強度가 다소 감소하다가 증가하였으나 그래프트率在 80% 이상이 되면 다시減少하였다. 이처럼 그래프트率在 낮을때引張強度가 다소低下된 것은重合反應過程동안開始劑로 쓰인Ce(IV)鹽의酸化作用에 의해纖維가損傷되었기 때문으로 보이며 그래프트率在 아주 높아졌을때引張強度가 다시 줄어든 것은單量體의 그래프트重合으로纖維의密度와配向이減少하고²⁷⁾開始劑濃도가 높아짐에 따라纖維의酸化가 촉진되었기 때문으로 생각된다.

Fig. 8에 의하면 그래프트된綿織物の伸度は 그래프트率在增加함에 따라減少하다가增加하였는데 이는MMA의重合으로纖維내非結晶領域이 줄어들어伸도가 감소한 것으로 생각되며 그래프트率在 증가함에 따라伸도가 증가한 것은可塑性重合體가纖維内の非結晶領域에 충전된 결과라고 사료된다. 한편 그래프트率在 아주 높으면剛直한重合體가 지나치게 많아伸도가 다시 감소하는 것으로 추정된다.

III-2-3. 剛軟度

Fig. 9와 Fig. 10은 그래프트重合織物の剛軟도와 두께를 나타낸 것으로 그래프트率在增加함에 따라綿織物이뻣뻣해졌는데 이는重合體가 팽윤된 섬유내부로 침투하여 두께가增加한 것이며MMA의Tg가 높아織物이강직해진 것으로 생각된다.

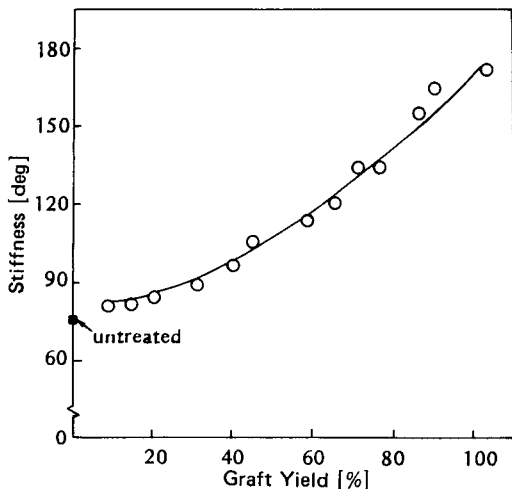


Fig. 9. Relation between stiffness and graft yield of MMA grafted cotton fabrics.

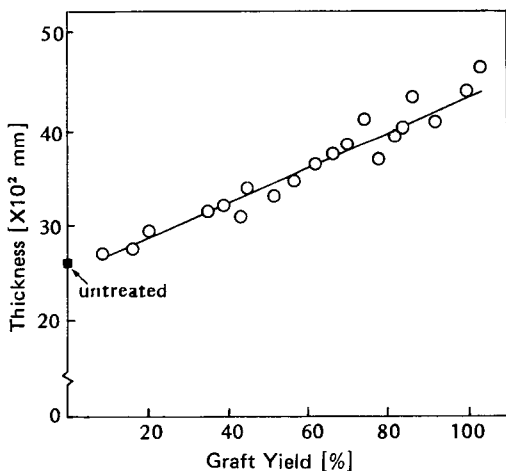


Fig. 10. Relation between thickness and graft yield of MMA grafted cotton fabrics.

IV. 結 論

綿纖維에 Ce(IV)鹽을 開始劑로 하여 MMA를 그라프트 重合시 乳化劑의 種類와 濃度 및 反應條件에 따른 그라프트 重合舉動을 살펴보고 이를 織物에 적용시켜 그라프트 重合된 綿織物의 物性を 검토한 결과는 다음과 같다.

1. 乳化 그라프트 重合에서는 乳化劑의 작용으로 미셀內的 單獨 重合과 줄기 重合體에서의 그라프트 重合이 競合의으로 일어나는데 乳化劑 濃度가 cmc이하일때 최고의 그라프트 率을 보여 一般 乳化 重合과는 다른 機構임을 나타내었다. 또한 乳化劑로는 음이온계 界面活性劑보다 비이온계 界面活性劑가 效果의이었다.

2. Ce(IV)鹽의 濃度가 1×10^{-2} mol/l일때 최고의 그라프트 率을 나타내었으며 開始劑 濃度가 그 이상이 되면 Ce(IV)鹽에 의한 酸化反應이 활발히 進行되어 그라프트 重合이 방해를 받는 것으로 생각된다. 아울러 그라프트 重合된 PMMA의 分子量도 Ce(IV)鹽의 濃度가 증가함에 따라 감소하였다.

3. 反應時間이 길어짐에 따라 그라프트 率은 계속 增加하였으나 그라프트 効率は 減少하여 시간이 지남에 따라 單獨 重合이 우세하게 일어나는 傾向을 보였다. 또한 反應溫度가 上昇함에 따라 그라프트 率이 크게 增加하였고 그라프트 効率は 큰 變化가 없었으며 겉보기 活性化 에너지는 4.72 Kcal/mol 이었다.

4. 그라프트 重合된 綿織物은 그라프트 率이 증가함에 따라 두꺼워져 剛직해 졌으며 引張強度는 그라프트 率이 80%정도까지 증가하다가 감소하였다. 防皺度는 그라프트 率이 50% 정도까지 다소 증가하다가 감소하였고 乾燥時 보다 濕潤時 防皺도가 더 저하되었다.

參 考 文 獻

- 1) G.Mino and S. Kaizerman, A New Method for the Preparation of Graft Copolymerization initiated by Ceric Ion Redox System, *J. Polymer Sci.*, **31**, 242 (1958)
- 2) J.C. Arthur, Jr., P.T. Baugh and O. Hinojosa, ESR Study of Reactions of Cellulose Initiated by the Ceric Ion Method, *J. Appl. Polym. Sci.*, **10**, 1591 (1966)
- 3) Y. Iwakura, Y. Imai and K. Yagi, Preparation of Highly Branched Graft Copolymers by the Ceric Ion Method, *J. Polymer Sci.*, **A-1**, **6**, 801 (1968)
- 4) N. Gaylord, A Proposed New Mechanism for Catalyzed and Uncatalyzed Graft Polymerization onto Cellulose, *J. Polymer Sci.*, **37**, 153 (1972)
- 5) Y. Imai, E. Masuhara and Y. Iwakura, Initiation Mechanism of the Cerium-Initiated grafting onto Cellulosic materials, *J. Polymer Sci.*, **8**, 75 (1970)

- 6) E. Schwab, V. Stannett, D.H. Rakowitz and J.K. Magrane, Paper Grafted with Vinyl Monomers Using the Ceric Ion Method, *Tappi*, **45**, 390 (1962)
- 7) 井手文雄, セルロースへのアクリロニトリルならびにメチルアクリレートのグラフト重合, *工化*, **65**, 82 (1962)
- 8) S. Samal and G. Sahu, Grafting Vinyl Monomers onto Silk Fibers: Graft Copolymerization of Methyl Methacrylate onto Silk Using Acetylacetonate Mn (III) Complex, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 3283 (1984)
- 9) M.M. Huque, M.D. Habibudowla, A.J. Mahmood and A. Jabbarman, Graft copolymerization onto Jute Fiber: Ceric Ion-Initiated Graft Copolymerization of Methyl Methacrylate, *J. Polymer Sci.*, **18**, 1447 (1980)
- 10) M. Imoto, M. Kondo and K. Takemoto, Vinylpolymerization (Pfröpfung von Vinylmonomeren auf verschiedenen Fasern, *Die Makromolekulare Chemie*, **89**, 165 (1965)
- 11) S. Lenka, P.L. Nayak and M.K. Mishra, Grafting Vinyl Monomers onto Cellulose. I. Graft Copolymerization of Methyl Methacrylate onto Cellulose using Quinquevalent Vanadium Ion, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 1323 (1980)
- 12) 鳥飼貞男, 向山鋭次, ポリプロピレンへの酢酸ビニルの乳化グラフト重合, *高化*, **19**, 337 (1962)
- 13) 井手文雄, 中野信太郎, 中塚和夫, ポリビニルアルコールへのアクリル酸エステルの乳化グラフト重合, *高化*, **26**, 575 (1969)
- 14) J. Brandrup and E.H. Immergut (Ed.), "Polymer Handbook", 2nd. Ed., Wiley Interscience, N.Y., IV-12, 1975
- 15) 井手文雄, グラフト重合とその応用, *高分子刊行會*, p26, 1977
- 16) 裴玄淑・金聲連, 綿纖維에 Methyl Methacrylate의 그라프트重合 (2段階 그라프트重合과 乳化그라프트重合의 比較), *韓國衣類學會誌*, **13(1)**, 89 (1989)
- 17) D.C. Blackley, "Emulsion Polymerization-Theory and Practice", Applied Science pub., Ltd., p65, 1984
- 18) 北村愛夫, 絹纖維へのスチレングラフト乳化重合における乳化機構について, *日蠶雜*, **35(2)**, 59 (1966)
- 19) H. Kamogawa and T. Sekiya, Graft Polymerization of Acryamide onto Cotton Fabric for Further Treatments, *Textile Res. J.*, **31**, 585 (1961)
- 20) 西一郎, 今井小合知朗, 笠井正威(共編), 界面活性劑便覽, 産業圖書株式會社, p 133, 1979
- 21) 井手文雄, op., cit., p 24, 1977
- 22) R.M. Huang and P. Chandramouli, Structure and Properties of Cellulose Graft Copolymers, II. Cellulose-Styrene Graft Copolymers Synthesized by the Ceric Ion Method, *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 2549 (1968)
- 23) 井手文雄, op., cit., p 17, 1977
- 24) S. Misra, P. Nayak and G. Sahu, Graft Copolymerization of Methyl Methacrylate onto Polyethylene Terephthalate Fibers Using Thallium (III) Ions as Initiator, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 3867 (1982)
- 25) A.K. Pradhan, N.C. Pati and P.L. Nayak, Grafting Vinyl Monomers onto Polyester Fibers. VI. Graft Copolymerization of Methyl Methacrylate onto PET Fibers Using Tetravalent Cerium as Initiator., *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 1873 (1982)
- 26) M. Negishi, Y. Nakamura, T. Kakinuma and Y. Hzuka, Grafting of Acrylate Monomers in Cotton Fabrics, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 2227 (1965)
- 27) D.S. Varma and V. Narashimhan, Physical Properties of natural and Modified Cotton Cellulose Grafted with Acrylate Monomer, *J. Polymer Sci.*, **18**, 3745 (1974)