

綿纖維에의 MMA/4-Vinylpyridine의共그라프트 重合

裴 玄 淑·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

Graft Copolymerization of MMA/4-Vinylpyridine onto Cotton Fiber

Hyun-Sook Bae · 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

(1993. 1. 18. 접수)

Abstract

Graft copolymerization of MMA/4-VP onto cotton fiber using Ce(IV) salt as an initiator and triton X-100 as an emulsifier was performed under various polymerization conditions. In cograf polymerization, the polymeization behavior according to variation of 4-VP feed composition and the characteristics of MMA/4-VP graft polymer such as affinity for acid dye owing to cationization of cotton, antibacterial activity and thermal behavior were investigated.

The results of this study were as follows :

1. While in copolymerization of MMA and 4-VP, 4-VP content in copolymer was more than that of monomer feed composition.
2. Increasing 4-VP content, graft yield was decreased, but graft efficiency was increased. In case of MMA/4-VP graft polymerization, the highest graft yield was obtained at higher CAN concentration than in MMA graft polymerization, the reason is that the behavior of 4-VP was disturbed by Ce(IV) salt.
3. Elevation of temperature resulted in increase of graft yield and the apparent activation energy of MMA/4-VP graft polymerization was higher than that of MMA graft polymerization.
4. MMA/4-VP grafted cotton fiber showed affinity for acid dye, antibacterial activity and higher moisture regain than MMA grafted cotton fiber. MMA/4-VP grafted cotton fabric showed improvement of wrinkle recovery up to 40~50% graft yield and decreased thereafter. MMA/4-VP and MMA grafted cotton fabric did not showed significant difference in wrinkle recovery and stiffness.

I. 序 論

綿纖維에의 그라프트重合에 사용되는單量體는 자신의反應性, 纖維에의單量體擴散速度, 물에의溶解性 등이 복합적으로 작용하여 그라프트重合에 다르게 영향을 미친다.¹⁾ 그 중에서 MMA는 활성이 크며 α -메틸기가單量體의 π 電子密度를 증가시켜 금속과 쉽게 킬레이트를 형성하므로 그라프트重合이 용이하게 일어난다.²⁾ 前報³⁾에 의하면 綿纖維에 MMA를 그라프트重合時反應이 매우 활발하게 일어났으며, 그라프트率이 어느정도까지 증가함에 따라 방추도가 향상되어 綿纖維의 彈性과 形體安定性を 다소 補完할 수 있었으나, MMA가 疏水性單量體이므로 吸濕성이 저하되고 그라프트된 纖維가 常溫에서 필요이상 강직해지는 등의 문제가 발생하였다.

한편, Hebeish⁴⁾는 綿纖維에 acrylonitrile(AN)/methyl acrylate(MA), AN/MMA의 그라프트重合에서 混合單量體의 種類에 따라 重合效果가 다르다고 하였고, Lokhande⁵⁾ 등은 PET纖維에 acryl amide(AM)/acrylic acid(AA), AN/AA의 그라프트重合에서 두 성분의 上昇效果가 나타난다고 하였다. 그러므로 그라프트重合이 용이한 MMA에 새로운 성능을 부여할 수 있는單量體를 혼합하여 共그라프트重合을 하면 MMA 單獨 그라프트重合에 의한 重合特性을 살리면서 短點을 보완할 수 있으므로 그라프트重合에 의한 綿纖維의 改質機能化에 매우 有用한 方法으로 사료된다.

本實驗에서 活性이 좋은 MMA의 comonomer로 택한 4-VP(4-vinylpyridine)은 피리딘環에 있는 窒素原子로 인해 약한 鹽基性を 나타내며, 酸이나 金屬과의 反應⁶⁾이나 纖維의 染色性⁷⁾ 및 熱的性質⁸⁾에 영향을 미친單量體이다. 그리하여 綿纖維에 MMA/4-VP를 共그라프트重合하면 4-VP에 의해 셀룰로오스가 凱티온化됨으로써 酸性染料에 대한 親和力이 향상되고, 纖維의 吸濕 및 熱的性質도 변화될 것이다. 또한 4-VP은 부피가 큰 側鎖基를 갖고 있으므로 셀룰로오스 分子鎖의 움직임을 방해하여 機械的인 性質을 변화시키고,⁹⁾ 아울러 2-methyl-5-vinylpyridine¹⁰⁾의 그라프트重合體에서 나타난 抗菌性이 4-VP의 그라프트重合에 의해서도 확인된다면 이를 綿纖維에 共그라프트重合하는 것은 새로운 성능을 부여하는 측면에서 중요한 것으로 생각된다.

따라서 本 研究에서는 綿纖維에 重合活性이 큰

MMA와 鹽基性인 4-VP를 混合하여 여러가지 重合條件에서 共그라프트重合하고 MMA 單獨 그라프트重合과 比較하였다. 이때 開始劑로는 Ce(IV)鹽을, 乳化劑로는 이전 研究³⁾에서 效果가 좋았던 非이온系 界面活性劑인 triton X-100을 사용하였다. 먼저 MMA/4-VP의 共重合과 共그라프트重合에서 두單量體의 反應性比에 의한 影響을 검토하고, MMA/4-VP 混合單量體의 組成比에 따른 그라프트重合效果를 살펴보았다. 또한 鹽基性單量體인 4-VP의 영향으로 셀룰로오스의 凱티온化가 기대되므로 酸性染料에 대한 染色性を 살펴보고, 抗菌성과 熱的舉動을 고찰하며, 그라프트重合織物의 物性を 측정함으로써 綿纖維에 MMA/4-VP의 共그라프트重合에 의한 改質效果를 살펴보았다.

II. 實 驗

1. 試料 및 試藥

試料는 前報³⁾와 같은 方法으로 처리하여 사용하였고, MMA와 4-VP은 窒素氣流下에서 각각 44~46°C/100 mmHg, 65°C/15mmHg로 減壓 蒸溜하여 냉장, 보관하며 사용하였다. CAN(ceric ammonium nitrate)는 독일 Merck社의 試藥用 特級을, 기타 試藥은 市販 一級品을 그대로 사용하였다. 染料는 酸性染料인 C.I. Acid Blue 129 (CIBA, C.I. No.62058)를 鹽析法¹¹⁾으로 精製한 후 사용하였다.

2. 그라프트重合

물, 單量體, 乳化劑를 반응용기에 넣은 후 窒素氣流下에서 氣密攪拌器로 攪拌하면서 窒酸溶液에 溶解시킨 所定 濃度의 開始劑와 함께 綿纖維 粉末 0.5g을 넣고 액비 1:200으로 하여 그라프트重合하였다. 反應이 끝나면 試料를 濾過하고 30°C의 에탄올로 충분히 씻어 乳化劑를 除去한 후 MMA는 아세톤으로, MMA/4-VP는 클로로포름으로 48시간 이상 抽出하고 50°C이하에서 眞空乾燥시켜 그라프트率(G.Y.)과 그라프트效率(G.E.)을 산출하였다.

3. 그라프트重合纖維의 分析

1) 加水分解

前報³⁾와 같은 方法으로 加水分解하여 그라프트重合

體를 分離하였다.

2) 赤外線 分光分析

赤外線 分光光度計(BRUKER IFS-88)를 사용하여 KBr pellet法으로 FT-IR 스펙트럼을 얻었다.

3) 窒素分析

원소분석기(PERKIN-ELMER 240-C)를 이용하여 4-VP를 산출하였다.

4) 染色量

그라프트 重合纖維 0.3g을 酸性染料溶液(0.2g/l)에 넣어 液比 1:100으로 90°C에서 1시간 동안 染色한 후 소우평하고 水洗 후 乾燥시켜 25%(V/V) 피리딘 溶液으로 染料를 추출하여 그라프트 重合纖維에 吸着된 染色量을 산출하였다. 또한 4-VP 組成 變化에 따른 共그라프트 重合纖維間의 色濃도를 比較하기 위해 色差計(Yasuda Seiki Seisakusho, LTD.)로 MMA 單獨 그라프트 重合纖維을 基準으로 L, a, b(Hunter JIS Z-8730)를 測定하여 色差(ΔE)를 계산하였다.

5) TGA

PERKIN ELMER TGS-2를 사용하여 窒素氣流下에서 20°C/min의 昇溫速度로 分析하였다.

4. 그라프트 重合纖維의 物性 測定

1) 水分率

그라프트 重合纖維를 標準狀態에서 72시간 이상 방치시킨 후 秤量하고, 다시 105±2°C에서 5시간 이상 乾燥시켜 그 重量減少로 水分率을 구하였다.

2) 두께

KS K 0506에 따라 두께측정기(Teclock dial gauge SM-112)로 測定하였다.

3) 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: 1.5cm, cross head speed: 20cm/min
 파지距離: 2.5cm, chart speed: 50cm/min

4) 防皺度

KS K 0550에 따라 測定하였다.

5) 剛軟度

前報³⁾와 같은 方法으로 測定하였다.

6) 抗菌性

供試菌으로 그람 陰性細菌인 肺炎菌(Klebsiella pneumoniae, American Type Culture Collection No. 4352)을 사용하여 shake flask法¹²⁾으로 抗菌性을 評價하였다.

III. 結果 및 考察

1. MMA/4-VP 共重合體의 組成

일반적으로 두가지 單量體를 共重合할 경우 生成된 重合體의 單量體 組成은 그의 混合比率과는 다르므로¹³⁾ MMA/4-VP 共重合體의 供給 組成과 生成物 組成을 比較하여 두 單量體間의 反應性比를 豫測할 필요가 있다. 이때 Ce(IV)鹽에 의한 酸化還元反應의 影響을 排除하기 위해 KPS를 사용하여 MMA와 4-VP를 1:1의 몰비로 共重合한 후 이를 元素分析한 結果는 <Table 1>과 같다. 이에 의하면 供給 組成보다 生成物 組成에 4-VP가 더 많이 含有되어 있어 共重合時 成長래디칼에 대한 反應性은 MMA보다 4-VP가 더 큰을 알 수 있다.

Table 1. The composition of equimolar MMA/4-VP copolymer

Feed composition (MMA : 4-VP)	Product composition (MMA : 4-VP)
50.0 : 50.0	39.1 : 60.9

Copolymerization conditions :

KPS conc.	5×10 ⁻³ mol/l,	temp.	60°C
Triton X-100 conc.	8×10 ⁻⁴ mol/l,	time	2hrs
MMA/4-VP conc.	5×10 ⁻¹ mol/l		

여기서 Alfrey와 Price¹⁴⁾가 제시한 Q-e scheme을 이용하여 反應性比를 구해보면 두 單量體의 Q, e¹⁵⁾는 <Table 2>와 같으므로 이로부터 MMA의 反應性比(r₁)=0.564, 4-VP의 反應性比(r₂)=1.117이고, r₁×r₂는 0.630이 된다.

Table 2. Q-e values for MMA and 4-VP

Monomer	Q	e
MMA	0.740	0.400
4-VP	1.000	-0.280

결국 MMA와 4-VP이 共重合하는 경우 두 라디칼 모두 MMA 보다 4-VP과 反應을 용이하게 하며, 4-VP의 末端 라디칼이 自己成長反應을 선호¹⁶⁾하기 때문에 MMA보다 라디칼에 대한 反應성이 커서 共重合體內的 4-VP 組成이 供給 組成보다 많아질 것으로 보이며 이것은 實驗 結果와 잘 一致하고 있다.

2. 綿纖維에의 MMA/4-VP의 共그라프트 重合

1) 그라프트 重合의 確認

MMA와 4-VP에 의한 共그라프트 重合을 確認하기 위해 FT-IR 分析하였는데 먼저 各 單量體에 의한 特性 피크를 살펴보았다. Fig.1에 의하면 (a)는 MMA 重合體 로써 1,100cm⁻¹~1,300cm⁻¹ 領域에서 C-O-C 伸縮 吸收 피크를 보이고, 1,630cm⁻¹에서 C=C 伸縮振動에 의한 吸收帶와 1,740cm⁻¹에서 C=O 伸縮 吸收 피크를 나타내 었다. 그리고 4-VP 重合體인 (b)의 경우 820cm⁻¹와 1,400

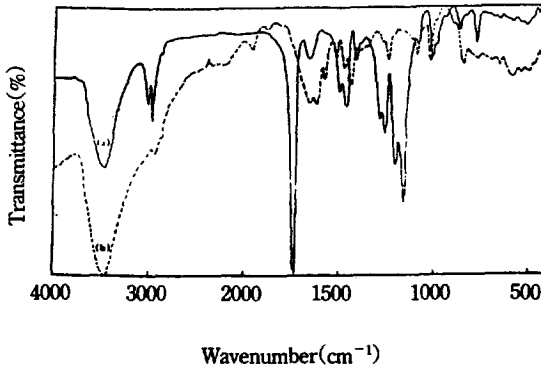


Fig. 1. IR. spectra of (a) P(MMA), (b) P(4-VP).

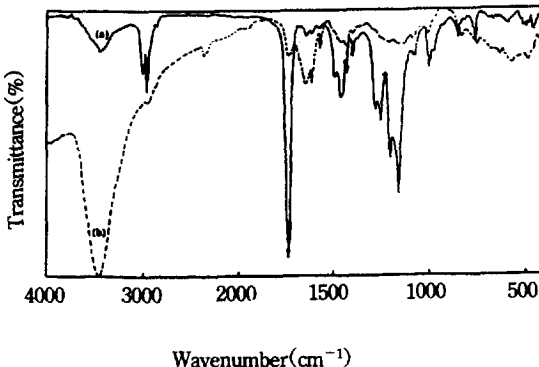


Fig. 2. IR. spectra of (a) P(MMA/4-VP) after hydrolysis of grafted cellulose, (b) P(MMA-co-4=VP)

cm⁻¹~1,600cm⁻¹ 領域에서 여러개의 吸收 피크를 나타 내었다. 이를 토대로 셀룰로오스를 加水分解시켜 얻은 P(MMA/4-VP) 그라프트 重合體와 MMA/4-VP 共重合 體의 IR 스펙트럼을 Fig.2에 나타내었다. 여기에서 (a)는 4-VP이 15mol%인 共그라프트 重合體이고, (b)는 <Table 1>의 MMA/4-VP 共重合體로서 4-VP이 60.9mol%인 것 으로 (a)보다 4-VP이 많으므로 1,400cm⁻¹~1,600cm⁻¹ 領域에서 變環振動에 의한 여러개의 吸收帶가 보이며,¹⁷⁾ MMA의 C=O 伸縮 피크는 1,740cm⁻¹에서 약하게 나타 났다. 이로써 MMA와 4-VP에 의한 共그라프트 重合을 確認할 수 있었다.

2) MMA/4-VP 單量體 組成比의 影響

MMA/4-VP 共그라프트 重合體와 MMA/4-VP 共重合 體의 單量體 組成을 비교하기 위해 cellulose-g-(MMA/4-VP)을 元素分析하여 生成物의 4-VP 組成을 계산한 結果는 <Table 3>과 같다.

Table 3. The composition of cellulose-g-(MMA/4-VP)

Feed composition (4-VP mol%)	G.Y. (%)	Product composition (4-VP mol%)
5	201.6	1.07
10	184.1	1.93
15	120.4	2.87

Graft polymerization conditions :

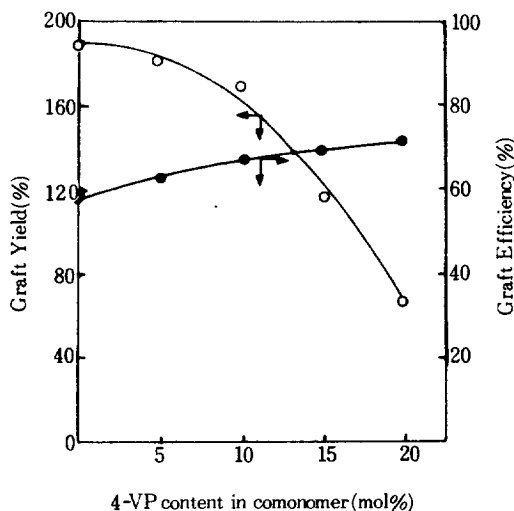
CAN conc. 3×10⁻²mol/l, HNO₃ conc. 1×10⁻²mol/l
 Triton X-100 conc. 8×10⁻⁴mol/l, temp. 60°C
 MMA/4-VP conc. 5×10⁻¹mol/l, time 2hrs

이 表에서 나타난 바와같이 重合系內的 4-VP 組成이 增加함에 따라 重合體의 4-VP이 많아졌으나 供給 組成에 비해 극히 적은 量이 그라프트 重合되었음을 알 수 으며, 그라프트 率이 낮을 경우 生成物의 4-VP은 직접 적으로 定量하기 어려웠다.

일반적으로 均一系인 共重合은 單量體의 反應性比를 Q-e scheme에 의해 豫測할 수 있지만, 不均一系인 그 라프트 重合에서는 單量體가 줄기 重合體와의 親和性 정도에 따라 反應성이 달라지므로 溶液內的 均一系 重合과 다른 舉動을 보여 Q-e scheme에 의한 單量體의 反應性比를 豫測하기 어렵다.¹⁸⁾ Kesting¹⁹⁾등은 셀룰로오 스에 styrene/MMA를 그라프트 重合하였는데 水酸基를 가진 줄기重合體에 MMA같은 電子授與型 單量體와 sty-

rene같은 電子供給型 單量體가 重合되면 그라프트 重合體에는 MMA가, 溶液內의 單獨 重合體에는 styrene이 많이 존재한다고 하였다. 그런데 4-VP은 styrene과 비슷한 電子構造를 가지고 있어⁶⁾ 래디칼 重合에는 styrene과 4-VP의 重合舉動이 큰 차이가 없을 것으로 생각되므로 共그라프트 重合體의 4-VP組成은 MMA에 비해 훨씬 적을 것으로 생각된다. 결국 一般 重合系와는 달리 그라프트 重合系에서는 單量體의 反應性比외에 鏈기重合體와의 親和性이 중요한 要因으로 작용한다.¹⁶⁾

한편 混合單量體중 4-VP 組成이 그라프트 重合에 미치는 影響을 살펴보기 위해 4-VP을 20mol%까지 變化시킨 結果가 Fig.3이다. 이에 의하면 4-VP이 적을 때에는 MMA 單獨 그라프트 重合時와 비슷한 傾向을 보였으나 4-VP이 15mol%이상으로 증가하면 그라프트 率이 현저하게 減少하였다. 대개 그라프트 重合系에 混合單量體를 사용하면 上昇效果로 그라프트 率이 증가하지만 單量體의 種類에 따라 負效果를 나타낼 수도 있다.⁵⁾ 여기에서도 4-VP이 많아질수록 그라프트 率이 減少한 것은



Graft polymerization conditions :

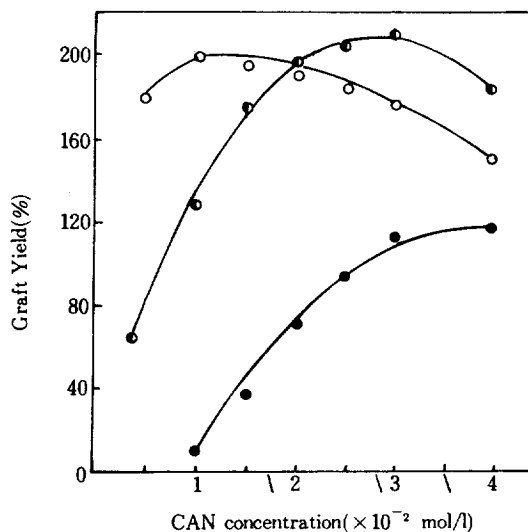
CAN conc.	$3 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$
Triton X-100 conc.	$8 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$
MMA/4-VP conc.	$5 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$
HNO ₃ conc.	$1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$
temp.	60°C
time	2hrs

Fig. 3. Effect of 4-VP content in comonomer on MMA/4-VP graft polymerization.

4-VP이 MMA에 대해 負效果를 나타냈기 때문이며 더욱이 MMA는 4-VP에 비해 물에 대한 溶解性이 적음으로 乳化 그라프트 重合에서 MMA의 乳化가 더 용이하여 그라프트 重合體內에 상대적으로 MMA가 많아지게 된 것으로 사료된다.

3) 開始劑 濃度の 影響

MMA/4-VP 重合體와 共그라프트 重合體의 生成物 組成이 相異한 것은 酸化還元 開始劑에 의한 影響으로 생각되므로 Ce(IV)鹽의 濃度を 變化시키면서 4-VP을 5, 15 mol%로 한 共그라프트 重合體와 MMA 單獨 그라프트 重合體를 比較하였다. Fig. 4를 보면 Ce(IV)鹽의 濃도가 增加함에 따라 그라프트 率이 增加하다가 減少하는데 4-VP이 증가하면 더 높은 Ce(IV)鹽 濃度에서 이러한 변곡점이 나타났으며, Ce(IV)鹽의 濃도가 낮을 때는 MMA/4-VP 共그라프트 重合의 그라프트 率이 MMA 單獨 그라프트 重合에 비해 훨씬 낮으나 Ce(IV)鹽의 濃도가 증가함에 따라 그 差異는 점차 줄어들고 있다. 그리고 Ce(IV)鹽의 濃도가 $1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 일때 MMA



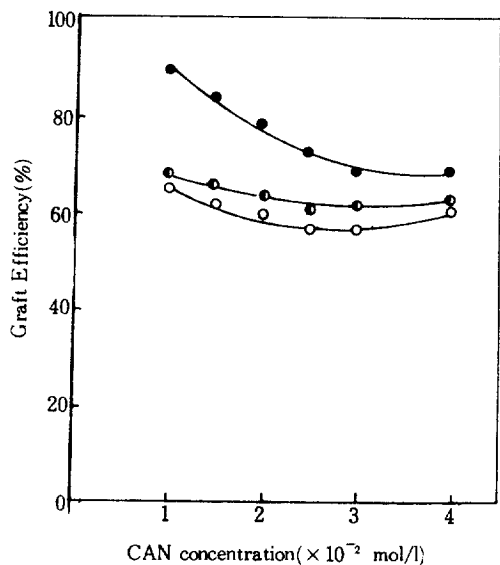
Graft polymerization conditions :

Triton X-100 conc.	$8 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$
MMA/4-VP conc.	$5 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$
(100/0(○), 95/5(●), 85/15(●●))	
HNO ₃ conc.	$1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$
temp.	60°C
time	2hrs

Fig. 4. Effect of CAN concentration on graft yield with feed composition of MMA/4-VP.

單獨 그라프트 중합의 경우 最高의 그라프트 率을 보인 반면, 4-VP이 15mol%인 共그라프트 중합에서는 중합이 거의 일어나지 않아 重合 舉動에 큰 差異를 보이고 있다. 또한 Ce(IV)鹽의 濃度가 높을 때 4-VP이 5mol%인 共 그라프트 중합의 경우 混合單量體에 의한 上昇效果를 나타내었으나, 4-VP이 增加함에 따라 MMA 單獨 그라프트 중합時 보다 그라프트 率이 현저히 減少하였다. 한편 MMA/4-VP 共그라프트 중합에서 最高의 그라프트 率을 보이는 Ce(IV)鹽의 濃度가 더 높은 이유는 4-VP이 陽子吸引 單量體로 作用하여²⁰⁾ Ce(IV)鹽의 濃度가 낮을 때에는 Ce(IV)鹽에 의해 酸化되어 非活性化되나 Ce(IV)鹽의 濃度가 增加함에 따라 酸化反應에 參與하고 남은 Ce(IV)鹽에 의해 그라프트 중합이 進行되기 때문으로 생각된다.

Fig.5는 開始劑 濃度變化가 그라프트 效率에 미치는 影響을 나타낸 것으로 그라프트 效率은 Ce(IV)鹽의 濃度가 增加함에 따라 減少하였고, 4-VP이 많아질수록 증가하였다. 결국 Ce(IV)鹽은 MMA/4-VP 單獨 共重合



Graft polymerization conditions :

Triton X-100 conc.	8×10^{-4} mol/l
MMA/4-VP conc.	5×10^{-1} mol/l
(100/0(○), 95/5(○●), 85/15(●))	
HNO ₃ conc.	1×10^{-2} mol/l
temp.	60°C
time	2hrs

Fig. 5. Effect of CAN concentration on graft efficiency with feed composition of MMA/4-VP.

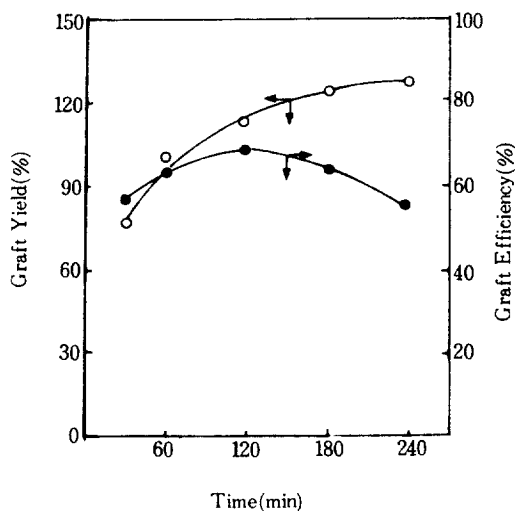
에도 影響미치는 것으로 보인다.

4) 反應時間의 影響

開始劑의 濃度를 3×10^{-2} mol/l, 4-VP을 15mol%로 하여 60°C에서 反應時間에 따른 共그라프트 중합의 結果를 Fig.6에 나타내었는데 反應時間이 길어짐에 따라 그라프트 率이 增加하였으나 그라프트 效率은 增加하다가 2시간 이후부터 減少하였다. 즉 MMA 單獨 그라프트 중합의 경우 그라프트 效率이 계속 減少하여 反應初期부터 單獨 중합이 일어나나, MMA/4-VP 共그라프트 중합에서는 時間이 어느정도 지나야 混合單量體에 의한 單獨 중합이 활발히 일어나는 것으로 보인다. 결국 單一單量體에 비해 混合單量體는 Ce(IV)鹽과 complex를 형성하여 單獨 중합을 進行시키는데 더 많은 時間이 걸리는 것으로 생각된다.

5) 反應溫度의 影響

反應溫度가 共그라프트 중합에 미치는 影響을 살펴 보기 위해 4-VP을 15mol%로 하여 2시간 동안 重合한 結果는 Fig.7과 같다. 이에 의하면 溫度가 上昇함에 따라 그라프트 率이 增加하였는데 이는 溫度가 上昇하면 纖維가 膨潤되고 單量體의 溶解度가 커지며 基質로 單量

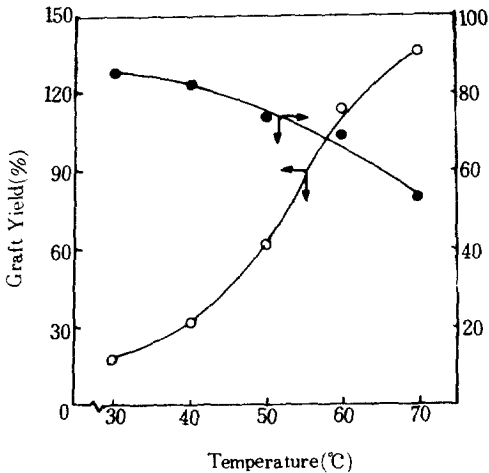


Graft polymerization conditions :

CAN conc.	3×10^{-2} mol/l
Triton X-100 conc.	8×10^{-4} mol/l
MMA/4-VP(85/15) conc.	5×10^{-1} mol/l
HNO ₃ conc.	1×10^{-2} mol/l
temp.	60°C

Fig. 6. Effect of reaction time on MMA/4-VP graft polymerization.

體的擴散이 促進되기 때문이다.²¹⁾ 그러나 溫度가 上昇함에 따라 그라프트 效率이 減少하였으므로 MMA/4-VP의 單獨 共重合은 溫度가 높아야 反應이 용이하게 進行되는 것으로 보인다.



Graft polymerization conditions :

CAN conc.	$3 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$
Triton X-100 conc.	$8 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$
MMA/4-VP(85/15) conc.	$5 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$
HNO ₃ conc.	$1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$
time	2hrs

Fig. 7. Effect of reaction temperature on MMA/4-VP graft polymerization.

한편 共그라프트 重合의 反應溫度 依存性을 살펴보기 위해 아레니우스 플롯한 것이 Fig.8이며, 이로부터 계산한 겔보기 活性化 에너지는 10.5Kcal/mol로서 MMA 單獨 그라프트 重合(4.72Kcal/mol)³⁾보다 溫度가 더 높아야 反應이 용이함을 알 수 있다. 여기에서 겔보기 活性化 에너지(E_a)로부터 開始反應의 活性化 에너지를 算出할 수 있는데 重合反應 過程에서 各段階의 活性化 에너지간에는 E_p-0.5E_t=4~5(Kcal/mol)의 關係(E_p, E_t는 各各 成長反應, 終結反應의 活性化 에너지)가 成立하며, 開始反應의 活性化 에너지(E_d)는 다음 式에 의해 計算할 수 있다.²²⁾

$$E_d = 2E_a - (2E_p - E_t)$$

이 式에 의하면 MMA/4-VP 共 그라프트 重合의 경우 12.0Kcal/mol이고, MMA 單獨 그라프트 重合의 경우

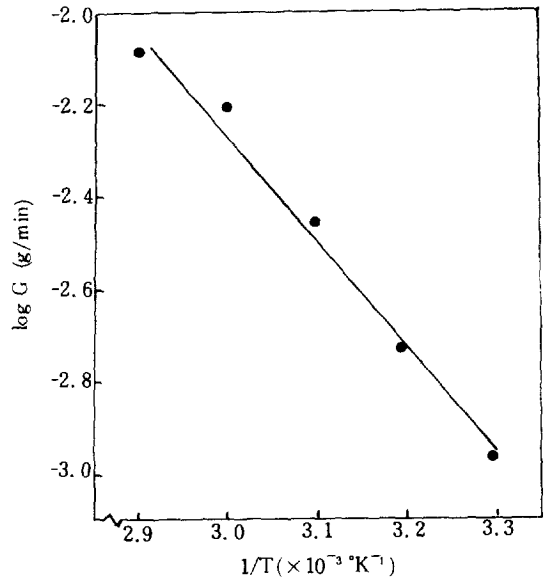


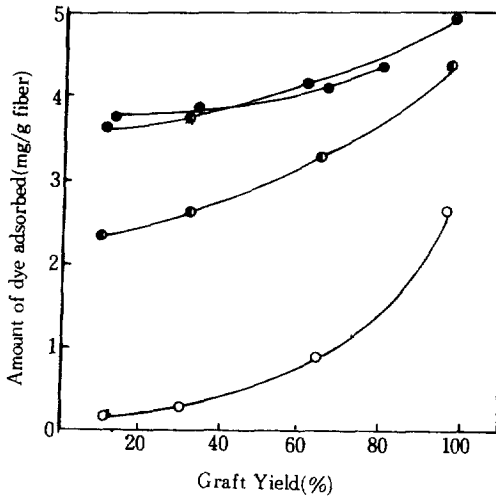
Fig. 8. Arrhenius plot for MMA/4-VP graft polymerization.

0.44Kcal/mol이므로 反應이 開始되어 混合單量體가 重合體로 전부 轉換되는데 필요한 에너지는 單一單量體보다 훨씬 많이 消耗되는 것으로 보인다.

3. 그라프트 重合體의 特性

1) 酸性染料에 대한 染色性

綿纖維는 酸性染料에 대한 親和力이 없기 때문에 染色이 不可能하지만 鹽基性 單量體인 4-VP이 그라프트 重合되면 셀룰로오스가 캐티온化 되고 4-VP의 피리딘 環이 酸性染料와 이온結合을 하므로 이에 의한 染色이 可能할 것으로 기대된다. 이때 試料은 4-VP 組成을 달리하여 開始劑의 濃度를 변화시켜 얻은 그라프트 重合體를 사용하였다. Fig.9에 의하면 4-VP이 많아지고, 그라프트 率이 增加함에 따라 酸性染料에 대한 染色量이 增加하였으나 20mol% 이상부터 鈍化되어 酸性染料의 染色자리가 더 이상 增加하지 않는 것으로 보인다. 따라서 4-VP을 어느 한계이상 혼합할 필요가 없으며, 4-VP을 5mol% 혼합시 그라프트 率이 90%인 纖維와 10mol% 혼합시 그라프트 率이 30%인 纖維의 染色量이 비슷하므로 4-VP을 어느 한량까지 增加시키면 그라프트 率이 낮아도 酸性染料에 대한 親和力의 向上을 기대할 수 있다. 여기에서 4-VP에 의한 캐티온化 效果를 비교하기 위해 重合體內의 4-VP량을 測定해야 하는데 직접



MMA/4-VP : 95/5(○), 90/10(●), 85/15(○), 80/20(●)
 Dyeing conditions :
 Dye conc. 0.2g/l, H₂SO₄ conc. 0.2g/l, Na₂SO₄ conc. 1g/l, liquor ratio 1 : 100, 90°C, 60min.

Fig. 9. Relation between dye adsorption and graft yield with feed composition of MMA/4-VP.

적인 定量이 어려우므로 상대적으로 비교하였다. 즉 4-VP 組成이 다르면서 그라프트 率이 비슷한 纖維를 같은 條件에서 染色한 후 MMA 單獨 그라프트 纖維를 基準으로 L, a, b를 測定하여 이로부터 계산한 色差(ΔE)를 <Table 4>에 나타내었다. 이에 의하면 4-VP를 5mol%만 混合하여도 色差가 컸으며, 4-VP이 增加함에 따라 色差가 增加하였으나 20mol% 이상부터 鈍化되어 酸性染料에 대한 染色量과 비슷한 결과를 보이므로 셀룰로오스의 케티온화 効果を 最大로 얻을 수 있는 4-VP 組成은 15mol% 정도가 적당한 것으로 생각된다.

Table 4. Relation between feed composition of MMA/4-VP and color difference

4-VP(mol%)	G.Y.(%)	ΔE
0	58.4	-
5	53.6	14.4
10	53.3	21.4
15	51.4	38.9
20	52.7	40.2

Dyeing conditions :
 dye conc. 0.2g/l,
 H₂SO₄ conc. 0.2g/l,
 Na₂SO₄ conc. 1g/l,

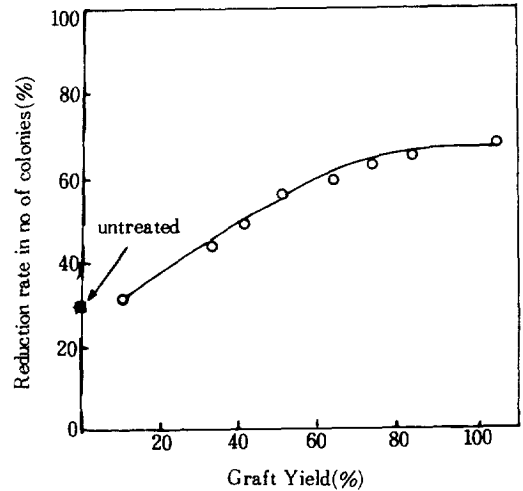
liquor ratio 1 : 100
 dyeing temp. 90°C
 dyeing time 60min.

2) 抗菌性

최근 抗菌성이 부여된 纖維製品에 대한 요구가 증대하는 가운데 AN,^{23, 24)} 2-methyl-5-vinylpyridine¹⁰⁾ 등의 그라프트 重合에 의해서도 抗菌성이 부여되었으므로 4-VP에 의한 抗菌성부여가 기대되어 4-VP를 15mol% 혼합한 試料의 抗菌성을 검토하였다. 이때 供試菌으로는 그램 陰性 細菌인 肺炎菌(Klebsiella pneumoniae, American culture type 4352)을 사용하여 shake flask 法¹²⁾으로 그라프트 率에 따른 菌 減少率을 구하였다. Fig.10에 의하면 그라프트 率이 增加할수록 菌 減少率이 增加하였으며, 그라프트 率이 낮을 경우는 未處理 纖維와 큰 차이가 없으므로 그라프트 重合體에 4-VP이 어느정도 함유되어야 抗菌성이 부여됨을 확인할 수 있었다.

3) 水分率

MMA 보다 親水性인 4-VP의 영향을 살펴보기 위해



Test bacterium : Klebsiella pneumoniae
 Graft polymerization conditions :

CAN conc. 3×10⁻²mol/l
 Triton X-100 conc. 8×10⁻⁴mol/l
 MMA/4-VP(85/15) conc. 5×10⁻¹mol/l
 HNO₃ conc. 1×10⁻²mol/l
 temp. 60°C
 time 2hrs

Fig. 10. Antibacterial activity of MMA/4-VP grafted cotton fabric.

4-VP 組成이 15mol%인 것을 사용하여 水分率을 比較하였다. Fig.11에서 보면 그라프트 率이 增加함에 따라 水分率이 減少하였는데 이는 水分이 浸透할 수 있는 非結晶 領域에 合成重合體가 充填되어 疎水性 成分이 增加하므로써 水分率이 減少한 것으로 보인다. 여기서 MMA/4-VP 共그라프트 重合體의 水分率 저하가 다소 鈍화된 것은 親水性이며 極性基를 가진 4-VP 때문이며, 그라프트 率이 높아지면 4-VP에 비해 MMA가 상대적으로 많이 重合되므로 MMA 單獨 그라프트 重合時와 비슷한 傾向을 보인 것으로 생각된다.

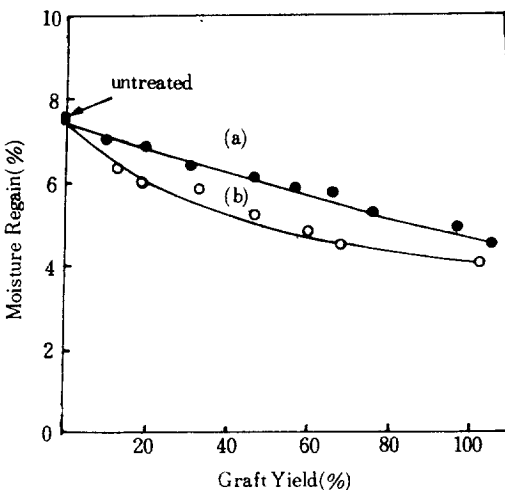
4) 熱的 性質

共그라프트 重合體의 相對的인 熱安定性을 比較하기 위해 未處理 綿纖維와 MMA 單獨 그라프트 重合體, 4-VP 組成이 다른 MMA/4-VP 共그라프트 重合體의 TGA 曲線으로부터 重量減少率에 따른 分解溫度를 <Table 5>에 나타내었다. 이때 初期分解溫度(IDT)와 最終分解溫度(FDT)는 TGA의 微分分解曲線에서 구한 것이다. 이를 보면 初期分解溫도와 最終分解溫도는 MMA 單獨 그라프트 重合體보다 MMA/4-VP 共그라프트 重合體가 다소 높았으며, 重量減少率이 30%일때 未處理 纖維보다 그라프트 重合體의 分解溫度가 높아진것은 單量體의 그라프트 重合으로 分解溫度가 上昇하였기 때문이다. 그리고 4-VP이 增加함에 따라 初期分解溫度가 다소 上昇한 것은 4-VP의 影響으로 共그라프트 重合體의 熱安

定性이 증가하였기 때문이며, 이는 CMC에 4-VP를 그라프트 重合時 重合體의 熱安定性이 증가되었다는 報告²⁵⁾와 일치하는 것이다.

4. 그라프트 重合 織物의 物性

여러가지 反應條件에 따라 綿纖維에 MMA/4-VP와 MMA의 그라프트 重合舉動이 差異를 나타내었으므로 實際的인 측면에 적용하기 위해 綿織物에 그라프트 重合하였는데 開始劑의 濃度を 변화시켜 그라프트 率을 달리하고, 4-VP 組成은 앞서 綿纖維의 캐티온化에 가장 効果적이었던 15mol%로 하여 두께, 引張強度, 伸度, 防 黴度, 剛軟度を 測定하였다. <Table 6>은 MMA 單獨 那라프트 重合織物, <Table 7>은 MMA/4-VP 共그라프트 重合織物의 物性을 나타낸 것이다. 이를 보면 두직물 모두 그라프트 率이 增加함에 따라 두꺼워졌는데 이는 合成重合體가 膨潤된 織物内部로 浸透하였기 때문이다. 그리고 두직물의 引張強度간에는 큰 差異가 없으며, 그라프트 率이 낮을때 引張強度가 다소 低下된 것은 重合 反應過程에서 Ce(IV)鹽이 酸化劑로 作用하여 纖維가 損傷되었기 때문이다. 또한 그라프트 率이 아주 높아지면 그라프트 重合으로 纖維의 密度와 配向이 減少하고²⁶⁾ 開始劑 濃도가 높아짐에 따라 纖維가 酸化되어 引張強度가 다시 줄어든 것으로 생각된다. 伸度는 MMA/ 4-VP 共그라프트 重合 織物이 다소 增加하였다. 한편 綿織物의 防黴度を 向上시키기 위해 樹脂를 이용한 架橋結合이 많이 행해지나 引張強度, 引裂強度등의 耐久性이 低下되는 문제가 있는데 그라프트 重合한 結果 防黴度는 그라프트 率이 40~50% 정도까지 증가하다가 감소하였다. 이는 水溶性 媒質內에서 膨潤된 纖維의 非結晶 領域에 單量體가 그라프트 重合되어 結晶 領域 間的 距離가 넓어졌거나, 非結晶 領域內의 2차 結合이 破壞되어 纖維의 内部構造가 느슨해졌기 때문이다.²⁷⁾ 그러나 그라프트 率이 어느정도 以上이 되면 MMA와 4-VP 모두 Tg가 높은 單量體이므로 織物이 剛직해지고 구김회복이 低下되는 것으로 보이며, 두 織物間의 柔軟度는 비슷한 傾向을 나타내었다.



(a) Cellulose-g-(MMA/4-VP : 85/15)
(b) Cellulose-g-MMA

Fig. 11. Variation of moisture regain with graft yield.

IV. 結 論

綿纖維에 Ce(IV)鹽을 開始劑로 한 MMA/4-VP의 共 那라프트 重合에서 反應條件에 따른 그라프트 率및 그

Table 5. Decomposition temperature (T_D) at different weight losses*

sample	G.Y. (%)	IDT** (°C)	FDT*** (°C)	T_D (°C) at weight loss percent				
				10%	30%	50%	70%	90%
cellulose	—	290	450	348	364	373	383	402
cellulose-g-(MMA)	100.6	240	470	326	366	392	408	470
cellulose-g-(MMA/4-VP)								
5mol% 4-VP	115.4	250	470	323	372	396	414	437
10mol% 4-VP	137.4	260	470	323	369	398	423	434
15mol% 4-VP	66.3	260	500	315	358	386	410	450
15mol% 4-VP	120.6	270	510	317	357	388	422	452

* The percent above exposed were calculated without taking into account the initial small weight loss due to the moisture.

** Initial decomposition temperature

*** Final decomposition temperature

Table 6. Properties of MMA grafted cotton fabric

Graft Yield(%)	Thickness (mm)	Breaking Strength(Kg)	Elongation at Break(%)	Crease Recovery(%)	Stiffness (degree)
0.0	0.26	11.8	12.8	38.2	74.0
9.5	0.27	11.5	12.3	39.0	81.6
16.4	0.28	11.0	11.7	41.6	84.2
20.4	0.30	11.8	10.7	43.4	86.2
39.1	0.32	12.4	11.8	46.3	98.2
45.0	0.34	13.6	12.9	48.9	101.8
57.9	0.35	13.3	13.3	50.4	116.2
65.1	0.38	14.3	14.4	46.3	122.0
70.2	0.39	14.3	15.2	44.6	133.4
82.5	0.41	13.2	14.1	43.6	153.2
86.3	0.45	12.4	13.9	43.5	158.6
104.6	0.48	9.8	13.1	39.0	171.2

Table 7. Properties of MMA/4-VP grafted cotton fabric

Graft Yield(%)	Thickness (mm)	Breaking Strength(Kg)	Elongation at Break(%)	Crease Recovery(%)	Stiffness (degree)
0.0	0.26	11.8	12.8	38.2	74.0
10.5	0.29	10.8	12.4	40.6	75.0
15.8	0.31	10.5	12.9	44.9	76.0
22.3	0.33	10.4	13.3	47.3	83.2
30.4	0.34	11.4	13.8	50.5	90.4
38.7	0.35	11.8	14.9	58.3	97.0
45.8	0.39	12.1	15.7	55.9	100.4
54.4	0.40	12.6	16.3	54.0	109.8
66.5	0.41	12.8	16.9	50.8	120.6
78.6	0.44	11.4	15.6	46.9	160.3
91.7	0.49	10.8	14.4	42.8	167.5

라프트 효율을 MMA 단독 그래프트 중합과 비교함으로써 혼합單量體에 의한共그래프트 중합效果를 살펴 보았다. 또한 혼합單量體中 4-VP 組成이共그래프트 중합에 미치는影響과 MMA/4-VP 共그래프트 중합體의 特性을分析하여 캐티온화에 따른綿纖維의改質效果를檢討한結果는 다음과 같다.

1. MMA/4-VP 共중합의 경우 혼합單量體中 4-VP의 供給 組成에 비해 生成物 組成이 많은 반면, 共그래프트 中에서는 生成物의 4-VP 組成이 훨씬 적어 두 單量體의 反應性비가 一般 共중합과는 다른 舉動을 보였다.
2. 4-VP이 增加함에 따라 그래프트 率이 減少하였으나 그래프트 效率은 增加하였다. 또한 그래프트 率이 最大가 되는 Ce(IV)鹽의 濃도가 존재 하는데 MMA/4-VP 共그래프트 中의 경우 MMA 單獨 그래프트 中에 비해 開始劑 濃도가 높아야 中合反應이 進行되며 最高의 그래프트 率을 나타내는 Ce(IV)鹽의 濃도도 높았다. 이는 Ce(IV)鹽의 酸化反應으로 4-VP의 그래프트 中合이 妨害를 받기 때문이다.
3. 反應時間이 길어짐에 따라 그래프트 率이 增加하다가 2시간 이후부터 鈍化되었고 그래프트 效率은 계속 減少하였다. 그리고 溫度가 上昇함에 따라 그래프트 率이 增加하였으나 그래프트 效率은 減少하였다. 한편 MMA/4-VP 共그래프트 中合의 걸 보기 活性化 에너지는 MMA 單獨 그래프트 中合 보다 많으므로 共그래프트 中合은 溫度가 더 높아야 反應이 용이함을 알 수 있다.
4. 4-VP 混合比率가 많아지고, 그래프트 率은 增加함에 따라 酸性染料에 대한 染着量이 增加한 것은 鹽基性 單量體인 4-VP의 影響으로 셀룰로오스가 캐티온화 되었기 때문이며, 아울러 抗菌性이 있음을 확인할 수 있었다. 또한 MMA 單獨 그래프트 中合體에 비해 水分率 低下가 적었으며 熱에 안정하였다.
5. 그래프트 率이 증가함에 따라 織物이 두꺼워져 剛直해졌으며, MMA 單獨 그래프트 織物에 비해 MMA/4-VP 共그래프트 織物의 引張強度는 다소 減少하고 伸度는 增加하였다. 防皺度는 그래프트 率이 40~50% 정도까지 增加하였으나 두 織物間에는 有意한 差異를 보이지 않았다.

參考文獻

- 1) 井手文雄, 셀룰로스へのアクリロニトリルならびにメチルアクリレートグラフト中合, 工化, **65**, 82 (1962)
- 2) 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)
- 3) 裒玄淑, 柳孝仙, 金聲連, 綿纖維에 대한 Methyl Methacrylate의 乳화 그래프트 中合, 韓國衣類學會誌, **15**, 155 (1991)
- 4) A. Hebeish, J.T. Guthrie, "The Chemistry and Technology of Cellulosic Copolymers", Springer-Verlag, p161, 1981
- 5) H.T. Lokhande and M.D. Teli, Grafting onto Polyester Fibers. IV. Synergism during Graft Copolymerization of Binary Mixtures of Vinyl Monomers onto Polyester Fibers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 1843 (1984)
- 6) H.F. Mark, N.M. Bikales, C.G. Overberger, G. Menger, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd. Ed., Vol. 17, John Wiley & Sons, p569, 1989
- 7) S. Tazue, S. Okamura, "Encyclopedia of Polymer Science and Technology" John Wiley & Sons, Inc., N.Y., **14**, p657, 1971
- 8) I. Sakurada and T. Okada, Graft Polymerization of Hydrophilic Monomers onto Polyester Fibers, *Chem. Abstr.*, **73**, 131883V (1970)
- 9) R.J.E. Cumberbirch and J.R. Holker, Cerium Initiated Polymerization of Some Vinyl Compounds in Cellulose Fibers, *J.S.D.C.*, **82**, 59 (1966)
- 10) T.A. Mal'tseva, A.D. Virnik, G.D. Pestereva and Z.A. Rogovin, *Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., Tekhnol. Tekst. prom.*, (4)92 (1966), *Chem. Abstr.*, **66**, 564484Z (1967)
- 11) 矢部章彦, "家政學實驗シリーズ/6", 被服整理學, 染色化學實驗, p158, (1977)
- 12) AATCC Technical Manual, Test method 0923
- 13) G. Odian, "Principles of Polymerization", 2nd Ed.,

- John Wiley & Sons, Inc., N.Y., chap. 6, (1981)
- 14) T. Alfrey, Jr. and C.C. Price, Relative Reactivities in Vinyl Copolymerization, *J. Polymer Sci.*, **2**, 101 (1947)
 - 15) J. Brandrup and E.H. Immergut(Ed.), "Polymer Handbook", 2nd. Ed., Wiley Interscience, N.Y., II - 401~403, (1975)
 - 16) T. Tamikado, Copolymerizability of Vinylpyridines, *J. Polymer Sci.*, **43**, 489 (1960)
 - 17) H.T. Oyama and T. Nakajima, Structure and Sorption Properties of the Polyion Complex between poly(acrylic acid) and poly(4-vinylpyridine), *J. Polymer Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21**, 2987 (1983)
 - 18) 井手文雄, グラフト重合とその應用, 高分子刊行會, p34~38, 1977
 - 19) R.E. Kesting and V. Stannett, Preirradiation Grafting of Styrene onto Cotton Cellulose Using γ -rays, *Macromol. Chem.*, **55**, 1 (1962)
 - 20) G.B. Buttler(Ed.), Effect of the Reaction Medium on Radical Copolymerization, *J. of Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem., C* **20**(1), 115 (1981)
 - 21) E. Schwab, V. Stannett and J.J. Hermans, Grafting onto Cellulose and Cellulose Fibers, *Tappi* **44**, 251 (1961)
 - 22) A.V. Tobolsky and T.E. Ferington, Rate Constants in the Polymerization of Methyl Methacrylate, *J. Colloid Sci.*, **12**, 325 (1957)
 - 23) G. Mino, S. Kaizerman and H. Meinhold, The Polymerization of Vinyl Monomers in Cellulose Fiber, *Textile Res. J.*, **32**, 136 (1962)
 - 24) J.H. Daniel, Jr., S.T. Moore and N.R. Segro, Graft Polymerization of Acrylonitrile on Cellulose, *Tappi*, **45**, 53 (1962)
 - 25) M.L. Leza, M. Cortazar, I. Casinos and G.M. Guzman, Thermal Degradation of Partially Carboxymethylated Cellulose Grafted with 4-Vinylpyridine, *Angew. Makromol. Chem.*, **168**, 195 (1989)
 - 26) D.S. Varma and V. Narashimhan, Physical Properties of Natural and Modified Cotton Cellulose Grafted with Acrylate Monomer, *J. Polymer Sci.*, **18**, 3745 (1974)
 - 27) M. Negishi, Y. Nakamura, T. Kakinuma and Y. Hzuka, Grafting of Acrylate Monomers in Cotton Fabrics, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 2227 (1965)