

Methacryloxypropyltrimethoxysilane(MAPTMS)의 광그라프트에 의한 PET직물의 열적 안정성 향상

장진호[†] · 손정아¹

금오공과대학교 나노바이오텍스타일공학과, ¹웅진케미칼(주)

Improved Thermal Stability of PET Fabrics by Photografting of Methacryloxypropyltrimethoxysilane(MAPTMS)

Jinho Jang[†] and Jung-A Son¹

Dept. of Nano-Bio Textile Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gumi, Korea

¹Woongjin Chemical Co., Ltd, Gumi, Korea

(Received: June 16, 2008/Revised: July 30, 2008/Accepted: August 7, 2008)

Abstract— Methacryloxypropyl trimethoxysilane (MAPTMS), a hybrid organic-inorganic monomer, was photografted onto PET fabric using benzophenone (BP) as a photoinitiator. It was found that a UV energy of 43.2J/cm² was required to optimally photograft the MAPTMS onto PET fabrics which was applied with an aqueous formulation of 10% MAPTMS, 20% BP and 0.5% N-Methyldiethanol amine (MDEA). The MDEA additive was efficient in reducing atmospheric oxygen inhibition of polymer radicals which eliminated compulsory nitrogen inerting. The surface grafting of PET fabrics was verified by fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and scanning electron spectroscopy (SEM). The grafted PET fabrics with the hybrid monomer showed higher thermal stability due to the introduced silane component in the monomer as ascertained by higher char content at 800°C, which increased to 14.5% for the 15.8% grafting compared to 8.2% for the untreated.

Keywords: PET, photografting, UV irradiation, MAPTMS, thermal stability

1. 서 론

섬유고분자의 표면 성질은 마찰, 흡윤, 흡착성, 염색성, 방오성 등을 지배하고 있으며 더욱이 입자, 호료, 안료의 부착성에도 상당한 영향을 미치고 있다. 특히 합성 섬유 고분자의 표면은 대부분 소수성이고 화학적으로 불활성이므로 부착성, 코팅, 페인팅, 착색, 라미네이팅, 포장 등에 나쁜 영향을 줌으로써 다양한 분야에 적용하기 위해서 다양한 물리화학적인 표면개질법이 연구되고 있다^{1,2)}.

그라프트 공중합은 대표적인 표면개질법 중 하나으로써 일반적으로 개시제 첨가법, 광조사법, 방사선조사법 등이 있는데 이 중 광개시제를 이용한 광그라프트법이 최근 많이 연구되고 있다.

광그라프트는 가시광 또는 자외선 등의 광 조사에 의해 개질하고자하는 섬유고분자 표면에 단량체 또는 올리고머의 그라프트 사슬을 도입하는 표면개질법으로, 다양한 기능을 가진 그라프트 사슬을 높은 밀도로 용이하게 선택적으로 도입할 수 있고, 공유결합을 형성함으로써 탈리를 방지하고 도입된 사슬의 장기 안정성을 보장할 수 있다는 장점을 갖는다^{3,4)}. 광그라프트 시 높은 그라프트 효율을 얻기 위해서는 자외선 조사에너지, 조사 강도, 조사 파장 분포 등 조사 조건과, 자외선 경화형 단량체 및 올리고머, 광개시제, 첨가제, 희석제, 기질의 두께, 불활성화 등 경화조건을 적절히 선택하고 조절해야 한다. 특히 산소금지작용은 자외선 조사에 의해 생성된 개시제 라디칼들이 광그라프트 중합 단계를 거치는 동안 산소

[†]Corresponding author. Tel.: +82-54-478-7715; Fax.: +82-54-478-7710; e-mail: jh.jang@kumoh.ac.kr

와 상대적으로 빠르게 반응하여 상대적으로 안정한 peroxy 라디칼을 형성함으로써 중합 효율을 감소시키는 현상을 의미하고, 이 산소 금지작용을 극복하는 것은 그래프트 효율의 향상을 위해 매우 중요하다고 할 수 있다. 따라서 산소금지작용을 극복하기 위한 방법으로 질소 등 불활성 기체로 사용하여 대기 산소의 직접적 차단, 단량체 또는 올리고머의 점도 상승을 통한 산소의 확산 속도 저하, 고 농도의 효율적인 광개시제 사용, 또는 자체 산소금지 작용을 갖는 광경화 성분(단량체 또는 올리고머)이나 첨가제 사용, 고 조사강도의 자외선 램프를 사용하는 방법 등이 있다⁵⁾. 독일 Fraunhofer 연구소에서 졸겔법에 의해 개발한 나노 크기의 유기·무기를 혼합한 하이브리드화 고분자 재료는 방오, 대전방지, 자외선차단, 항균 등의 다양한 기능성 부여가 가능하다. 하이브리드 유무기 재료(hybrid organic-inorganic materials)는 유기계 영역과 무기계 영역의 두 가지 구성부분이 공유결합으로 결합되어 있어 유기계 영역의 유연성과 다양성 그리고 무기계 영역의 내열성 및 내마모성 등의 특성을 동시에 지니는 신소재이다⁶⁾. MAPTMS (Methacryloxypropyl trimethoxysilane)는 대표적인 광경화형 하이브리드 유무기 단량체로 유기계 영역인 아크릴레이트나 메타크릴레이트 반응기가 광에 의해 가교 또는 그래프트되어 섬유평분자에 도입되고 열적 안정성, 내마모성 등의 특성을 부여할 수 있다. 또한 MAPTMS의 무기계 영역이 졸겔 과정에 의해 가수분해와 축합반응을 거쳐 무기 망상조직의 네트워크를 형성함으로써 상기한 기능성 부여뿐 아니라⁷⁾, 실란 커플링제로서 작용하여 다양한 계면에 대한 물리적 친화성 향상에 이용되기도 한다^{8,9)}.

본 연구에서는 광경화형 유-무기 하이브리드 단량체인 MAPTMS (Methacryloxypropyl trimethoxysilane)와 수소치환형 광개시제인 benzophenone (BP)을 PET 직물에 부여한 후, 자외선 조사에 의한 광그래프트로 PET 직물 표면을 개질하였다. 이때 자외선 조사에너지와 광 조사 조건과, 단량체와 광개시제 농도 등 광경화 조성이 광그래프트에 미치는 영향을 조사하였다. 그리고 질소 기체 및 아민을 사용하여 대기 중 산소에 의한 중합금지를 감소시키고자 시도하였다. 또한 ATR 분석을 통해 광그래프트 여부를 확인하였고 주사전자현미경 분석을 통해 직물 표면의 미세 구조 변화를 관찰하였다. 또한 TGA 분석을 통해 광그래프트가 PET 직물의 열적 거동에 미치는 영향을 조사하였다.

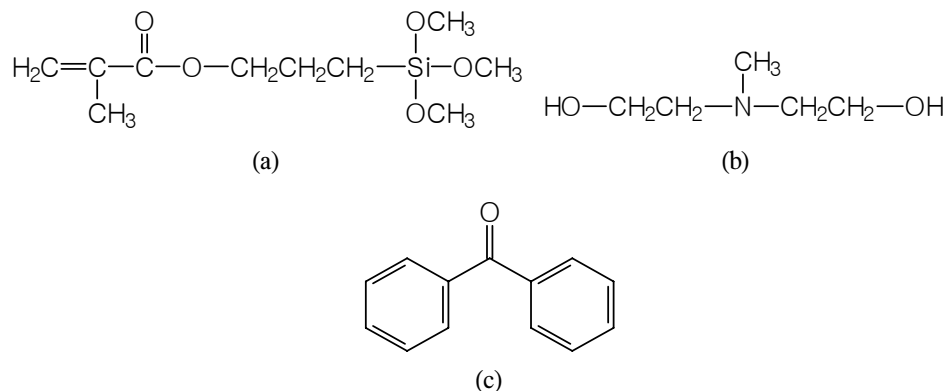
2. 실험

2.1 시료 및 시약

실험에 사용한 PET 직물은 염색견뢰도 시험용 표준 백포를 사용하였고, 광경화형 하이브리드 유무기재료의 광그래프트에 사용된 시약은 Methacryloxypropyl trimethoxysilane (MAPTMS), Benzophenone (BP)과 N-Methyldiethanol amine (MDEA)이고 각각 단량체와 광개시제 그리고 첨가제로 사용하였고 모두 시그마알드리치에서 구매하였다(Scheme 1). 또한 Triton X100 (Yakuri Chemicals)을 습윤제로 사용하였다.

2.2 광경화형 유무기 하이브리드 재료의 광그래프트

PET 직물 표면의 광그래프트를 위해 다양한 농도의 Methacryloxypropyl trimethoxysilane(MAPTMS),



Scheme 1. Molecular structures of (a) MAPTMS, (b) MDEA, (c) BP.

N-Methyldiethanol amine(MDEA), 광개시제 Benzophenone(BP)에 1g/L의 Triton X100을 첨가하여 제조된 가공제액에 직물을 침지하고 $45\pm 2\%$ 의 패딩비로 부여한 후 경화처리용 메탈할라이드 램프(D-bulb)가 장착된 고정식 자외선 조사기(UV cube 100, Honle UV technology)를 사용하여 질소 기류 하 또는 대기 조건에서 경화하였다. 사용한 고정식 자외선 조사기의 모식도는 Fig. 1과 같다. 경화된 직물은 에탄올로 수세하여 미반응 단량체, 개시제 등을 제거하였으며, 진공 건조하여 그라프트율(graft yield, %G)과 그라프트 효율(Graft efficiency, %GE)을 아래의 식으로 구했다¹⁰⁾.

$$\%G = (W_3 - W_1) / (W_1) \times 100,$$

$$\%GE = (W_3 - W_1) / (W_2 - W_1) \times 100$$

여기서 W_1 , W_2 , W_3 은 각각 미처리, 경화 후 및 수세 건조 후 직물의 무게이다.

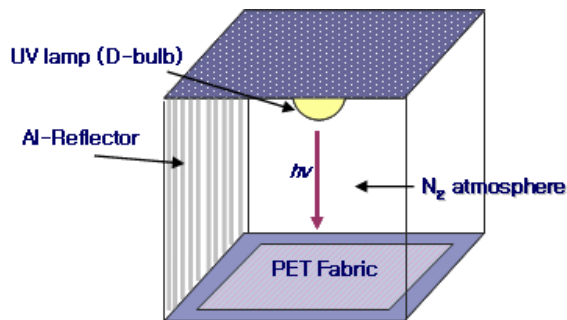


Fig. 1. Diagram of a UV irradiator.

2.3 자외선 흡광도 측정 및 광그라프트 직물의 표면 분석

MAPTMS나 BP를 메탄올로 희석하여 묽은 용액에 대하여 UV/Vis 분광광도계(Agilent Technologies)로 자외선 영역의 흡광도를 측정하였다. 광그라프트된 직물의 적외선 분광분석은 적외선 분광분석기(FT-IR 300E, JASCO)를 사용하였다. 단량체의 경우 자외선 조사경화 전 후 KBr pellet 법으로 측정하였고, 직물의 경우 ATR(attenuated total reflection)법을 이용하여 개질된 직물 면을 KRS5 crystal의 한쪽 면에 접촉하고 일정 압력을 가한 후 측정하여 미처리 직물의 흡광도에서 처리된 직물의 흡광도를 소거해 차감 스펙트럼을 얻어 광그라프트 여부를 확인하였다. 또한, 광그라프트된 직물 표면의 미세구조를 관찰하기 위해

주사전자현미경(FE-SEM, JEOL 6500F)을 사용하였다.

2.4 광그라프트 직물의 열중량 분석

MAPTMS로 광그라프트된 직물의 열적 거동을 확인하기 위하여 열중량 분석기(TGA Q500)를 사용하여 질소 기류하에서 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 800°C 까지 승온하여 중량변화를 측정하여 열중량 감소 곡선과 온도에 따른 미분 곡선을 구하여 열안정성을 평가하였다. 또한 그라프트가 직물의 잔류탄화물 증가에 기여한 정도를 Residue number(N_r)로 평가하였다.

$$\text{Residue number } (N_r) = (R_f/F) / (R_u)$$

위의 식에서 R_f 는 처리된 직물의 잔류탄화물의 양(%)이고 R_u 와 F 는 각각 미처리 직물의 잔류탄화물의 양(%)과 처리된 직물에서의 섬유만의 무게비이다.

3. 결과 및 고찰

3.1 광경화형 하이브리드 유무기 단량체의 광그라프트

광경화형 하이브리드 유무기 단량체인 MAPTMS를 표면 광그라프트하고 최적의 광그라프트율을 얻기 위해 280nm 이상의 영역에서 발광강도가 큰 D-bulb를 사용하였는데 이는 본 실험에 사용된 광개시제의 주 흡수파장이 300nm이하이므로 자외선램프의 발광과장 영역과 일치하기 때문이다. 광개시제와 자외선램프 흡수과장 영역이 일치할수록 개시효율이 증가하고 다수의 고분자 라디칼을 형성하여 그라프트 중합을 촉진시키기 때문이다¹¹⁾.

Fig. 2는 10%owb MAPTMAS와 단량체에 대해 20%로 BP를 처리한 후 불활성 조건과 자외선 조사에너지에 따른 그라프트율과 그라프트효율을 측정된 것으로 일반 대기 하에서 광그라프트한 경우에는 $43.2\text{J}/\text{cm}^2$ 부터 광그라프트가 시작되었고 $52.8\text{J}/\text{cm}^2$ 까지 최대 0.6%의 광그라프트율과 4.7%의 그라프트효율로 매우 낮은 값을 지닌다. 반면 질소 대기 하에서는 자외선 조사에너지가 $24.0\text{J}/\text{cm}^2$ 일 때 광그라프트되기 시작하여 $43.2\text{J}/\text{cm}^2$ 까지 조사에너지가 증가할수록 그라프트율과

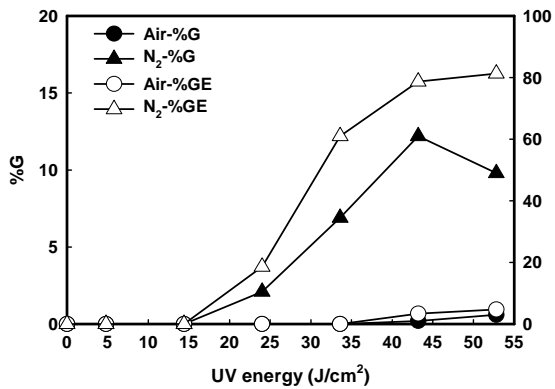


Fig. 2. Effect of UV energy and atmosphere on percent grafting (%G) and grafting efficiency (%GE).

Table 1. Effects of MAPTMS and BP concentrations on grafting (UV energy 43.2J/cm²)

MAPTMS (%owb)	BP (%owm)	%G	%GE
2.5	20	4.9	71.6
5	20	9.1	74.2
10	0	0	0
	5	6.1	65.8
	10	6.4	72.6
	20	12.2	78.7
	30	12.1	76.7
20	40	11.7	74.4
	20	13.1	85.7
40	20	13.2	83.3

Table 2. Effect of MDEA addition on the photografting

MDEA (%owm)	%G		%GE	
	Air	N ₂	Air	N ₂
0	0.2	12.2	3.4	78.7
0.5	2.1	15.8	26.7	92.3
1	4.5	16.1	40.0	96.3
3	21.9	23.2	91.6	93.4
5	22.5	25.0	85.6	94.4

그라프트효율이 증가하여 최대 12.2%의 그라프트율과 78.7%의 그라프트 효율을 얻었다. 그러나 52.8J/cm²에서는 오히려 낮은 그라프트율과 효율을 지니는데 이는 과잉의 자외선 에너지에 의한 광분해로 직물 표면의 손상이나 해중합을 유발되기 때문이라 사료된다. 이는 대기 중에 비해 질소 분위기하에서 상대적으로 높은 그라프트율과 효율을 보이는 것은 불활성 기체인 질소가 직접적으로 산소를 배제함으로써 그라프트에 필수적인

개시 라디칼의 활용도가 향상되어 높은 그라프트율을 보이는 것이다. 질소 대기하 최적의 자외선 조사에너지인 43.2J/cm²로 고정 후, MAPTMS와 광개시제의 농도 변화에 따른 그라프트율과 효율을 Table 1에 나타내었다. 10%owb로 단량체 농도를 고정한 후 광개시제 농도를 증가시키면 20%owm 일 때 가장 높은 그라프트율을 보이는데, 과잉의 광개시제는 고분자 라디칼의 생성반응뿐 아니라 성장 라디칼의 정지반응도 촉진하기 때문이다. 또한 광개시제 농도를 20%owm으로 고정한 경우 MAPTMS의 농도가 증가할수록 그라프트율과 그라프트 효율이 증가하는데, 이는 발생된 고분자 라디칼에 의한 개시 및 성장반응에 참여할 수 있는 여분의 단량체가 증가하여 중합도가 높아진 것으로 사료된다. Table 2에는 산소금지작용을 극복하고 높은 그라프트 효율을 얻기 위해 MDEA를 첨가하여 대기 종류와 MDEA농도에 따른 광그라프트율과 효율을 조사하였다. 일반 대기과 질소 분위기하 모두 MDEA의 농도가 증가할수록 광그라프트율과 효율은 증가하는 경향을 보이지만 질소 분위기 하에서 그 효과가 우수하였다. 질소분위기에서도 그라프트 증가가 관찰되는 것은 대기 중 산소뿐 아니라 경화조성 내 용존 산소도 금지작용에 기여하기 때문이다. 또한 MDEA를 3% 이상 첨가한 경우 대기 하에서도 21.9%의 그라프트율을 지니 질소 기류조건(23.2%)과 거의 유사한 것을 확인할 수 있다. 이는 산소에 의해 생성된 과산화 라디칼이 MDEA의 아미노 라디칼을 생성하여 반복적으로 산소를 소모하므로 산소 금지작용을 억제할 수 있다⁵⁾. 하지만 3% 이상을 첨가하면 강한 황변이 초래된다.

3.2 광그라프트 직물의 표면분석

MAPTMS가 PET 직물에 광그라프트 되었는지를 확인하기 위해 우선 MAPTMS만 자외선을 조사한 후 FT-IR로 분석하였다. 경화 전 MAPTMS에서 1193cm⁻¹의 Si-O-CH₂ 신축진동, 1092cm⁻¹의 비대칭 Si-O-C 신축진동 그리고 937cm⁻¹의 대칭 Si-O-C 신축진동이 경화 후에도 마찬가지로 나타나지만, 1636cm⁻¹에 위치하는 C=C의 신축진동은 광중합에 의해 감소되었다(Fig. 3). 이는 광경화형 하이브리드 유무기 단량체인 MAPTMS의 무기계 영역은 경화과정에서 유지되고 유기계 영역의 메

타아크릴레이트가 경화되어 광중합됨을 알 수 있다¹²⁾. Fig. 4는 그래프트된 직물에서 미처리 직물을 차감한 ATR 스펙트럼으로, 미처리 직물의 경우 에스테르 결합의 C=O, C-O-C, O-C-C 진동이 관찰되나 MAPTMS가 그래프트됨에 따라 흡수강도가 감소되고¹³⁾, 경화된 MAPTMS의 1203cm⁻¹과 1074cm⁻¹의 Si-O-CH₂, 비대칭 Si-O-C 그리고 927cm⁻¹의 대칭 Si-O-C 신축진동이 그래프트된 직물에 나타남으로써 단량체가 직물표면에 도입됨을 확인할 수 있다.

Fig. 5은 MAPTMS로 광그래프트된 PET 직물의 그래프트율에 따른 SEM 이미지로 MAPTMS가 그래프트된 직물 표면에는 미처리 직물에 비해 MAPTMS가 직물 표면에 필름 형상으로 피복되어 있음을 알 수 있다.

3.3 광그래프트 직물의 열중량 분석

MAPTMS를 이용하여 광그래프트된 PET 직물의 열적 거동을 알아보기 위하여 열중량 분석하였다(Fig. 6과 7 및 Table 3).

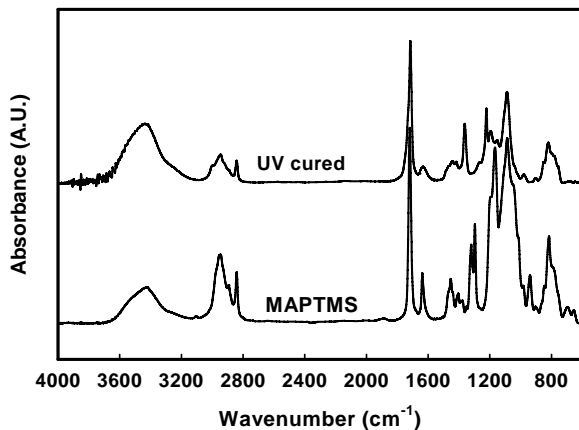


Fig. 3. FT-IR spectra of uncured and UV-cured MAPTMS.

그래프트율이 6.9%이하인 경우 최대 열분해 온도 및 열분해 속도가 약간 감소하고 잔류탄화물의 양도 약간 변동하나 전체적으로 유사한 것을 알 수 있다. 하지만 그래프트율이 12.3% 이상인 경우 초기 열분해온도는 낮아지고 최대 열분해 온도가 증가하며 잔류탄화물의 양이 크게 증가하는 것을 알 수 있다. 또한 열분해 속도도 그래프트에 비례하여 감소하였다. 미처리의 경우 800°C에서 8.2%의 잔류 탄화물을 가짐에 비해 15.8%가 그래프트된 경우 14.5%로 약 6.3% 증가하였는데 이것은 MAPTMS 내에 존재하는 Si이 열분해 조건에서 우수한 내열성을 지니고 그래프트율에 따라 Si 함량도 증가하여 열안정성이 증가한다고 볼 수 있다. 하지만, 이론적인 Si 함량 증가에 비해 잔류탄화물 증가가 더 큰 것은 열분해과정에서 실란이 가교반응을 일으켜 잔류탄화물의 양과 열안정성을 증가시키는 것으로 사료된다. 이는 Residue number의 증가를 통해서도 간접적으로 확인할 수 있는데 15.8%가 그래프트된 경우 2.1로 증가하여

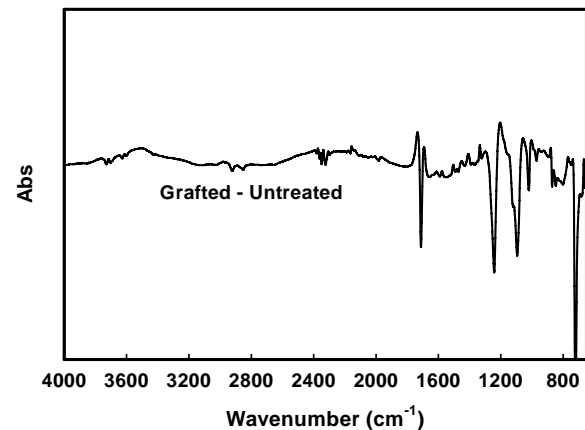


Fig. 4. Subtracted ATR spectra of 15.8% grafted PET fabrics.

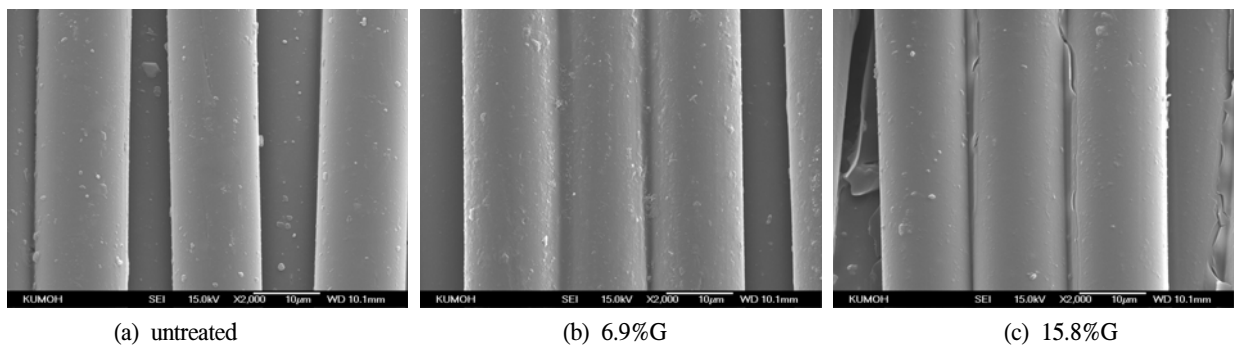


Fig. 5. SEM images of grafted PET fabrics.

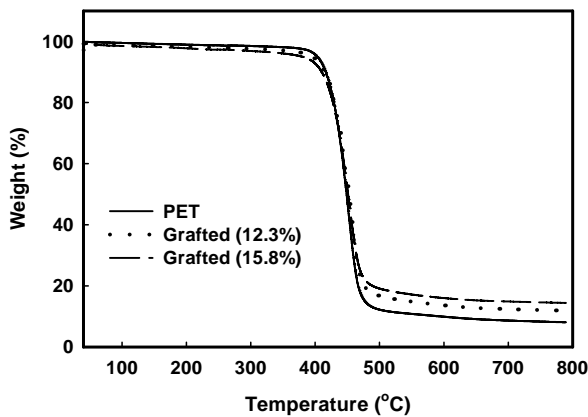


Fig. 6. TGA thermodiagrams of grafted PET fabrics.

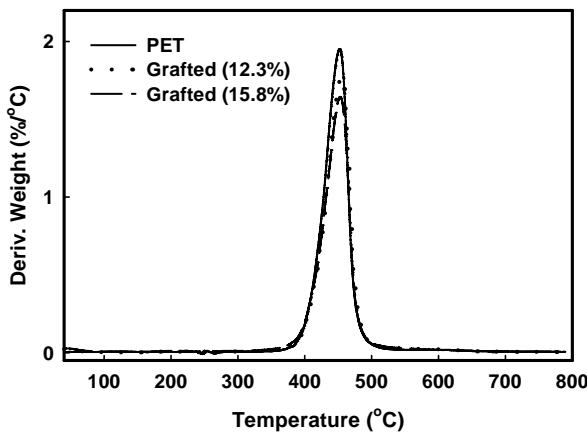


Fig. 7. Differential TGA thermodiagrams of grafted PET fabrics.

Table 3. TGA data of untreated and treated PET fabrics

Grafting (%)	DTGA peak (°C)	Char yield (%)	F	N _r
untreated	452.5	8.2	1.000	1.00
2.1	451.1	7.9	0.979	0.98
6.9	450.9	8.4	0.931	1.10
12.3	454.5	12.1	0.877	1.68
15.8	453.0	14.5	0.842	2.10

열분해 과정 중 탈수나 가교 반응이 일어나 열분해경로를 변경함으로써 열안정성을 향상시킨 것으로 사료된다.

4. 결 론

PET 직물 표면에 광경화형 하이브리드 유무기 단량체인 MAPTMS로 광그래프트할 때 최적 경화조성은 10% MAPTMS와 20% BP이고, 최적 조사 조건은 질소 분위기에서 43.2J/cm²의

자외선 조사에너지였으며, 그래프트율과 효율은 12.2%와 78.7%이다. 하지만 산소에 의한 중합 금지를 감소시키는 MDEA를 첨가함으로써 대기 중에서도 더 22.5%의 그래프트율과 85.6%의 그래프트효율을 얻었다. 광그래프트된 직물 표면을 ATR와 FE-SEM을 통해 분석함으로써 MAPTMS가 직물 표면에 도입되었음을 확인하였다. 또한 그래프트율이 증가할수록 직물 표면에 무기계 Si 함량이 증가하여 개질된 PET직물은 열분해과정에서 열분해경로가 변경되어 초기 분해온도와 열분해 속도를 감소시키고 최대 열분해온도를 증가시킴으로써 잔류 탄화물의 양을 증가시켜 광그래프트 표면개질에 의해 PET의 열적 안정성이 향상됨을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 지방기술혁신사업 (RTI04 01-04) 지원으로 수행되었음.

참고문헌

1. H. W. Kim, C. Y. Kim and P. K. Pak, Modification of Polymer Surface by Corona Discharge and the Subsequent Graft Polymerization of Acrylamide, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **5**, 26-32(1993).
2. K. Koo, S. S. Kim, Y. M. Park, J. Y. Yu, B. S. Koo, and S. C. Yoo, Physicochemical Characterization of PET Fabrics Treated with Chitosan after Exposure to O₂ Low Temperature Plasma, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **17**, 26-36(2005).
3. K. S. Chen, Y. Uyama, and Y. Ikada, Adhesive Interaction between Polymer Surfaces Grafted with Water-Soluble Polymer Chains, *Langmuir*, **10**, 1319-1322(1994).
4. H. T. Lokhande, A. G. Jog and M. D. Teli, Grafting of Polypropylene Fibers II, Electrokinetic Properties of Grafted Polypropylene Fibers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 2753-2760(1987).
5. R. Schwalm, "UV Coatings", Elsevier, Oxford, pp.186-193, 2007.

6. J. O. Park, Organic-Inorganic Polymer Hybrids by Sol-Gel Process, *Polym. Sci. & Tech.*, **8**(3), 261-268(1997).
7. M. Langlet, A. Kim and M. Audier, Liquid Phase Processing and Thin Film Deposition of Titania Nanocrystallites for Photocatalytic Applications on Thermally Sensitive Substrates, *J. Mater. Sci.*, **38**, 3945-3953(2003).
8. J. Jang, Textile Finishing Technology Using Ultraviolet Curing, *Fiber Technol. Ind.*, **7**, 303-321(2003).
9. O. Soppera, C. C. Barghorn and D. J. Loughnot, New Insights into Photoinduced Processes in Hybrid Sol-Gel Glasses Containing Modified Titanium Alkoxides, *New J. Chem.*, **25**, 1006-1014(2001).
10. H. J. Kim and H. D. Kim, Surface Grafted Copolymerization of Acrylamide onto Polyacrylonitrile by UV Irradiation, *Text. Sci. Eng.*, **28**(10), 49-54(1991).
11. J. Jang and J. A. Son, Cationization of PET Fabrics via Continuous Photografting of [3-(Methacryloylamino)propyl] trimethylammonium Chloride, *Textile Sci. Eng.*, **44**(6), 312-318(2007).
12. J. Habsuda, G. P. Simon, Y. B. Cheng and D. G. Hewitt, Organic-Inorganic Hybrid Derived from 2-Hydroxyethylmethacrylate and (3-Methacryloyloxypropyl) trimethoxysilane, *Polymer*, **43**, 4123-4136(2002).
13. Z. Zhu, and M. J. Kelley, IR Spectroscopic Investigation of the Effect of Deep UV Irradiation on PET Films, *Polymer*, **46**, 8883-8891 (2005).