

폴리프로필렌 부직포에 아크릴산의 방사선 그라프트 반응에서 금속염의 효과

노 영 창 · 박 종 신 · 진 준 하

한국원자력연구소 방사선가공기술개발
(1996년 6월 11일 접수, 1996년 8월 12일 채택)

Radiation-Induced Grafting of Acrylic Acid onto Polypropylene Fabric in the Presence of Metallic Salt

Young Chang Nho, Jong Shin Park, and Joon-Ha Jin

Radiation Processing Project, Korea Atomic Energy Research Institute, Taejeon 305-606, Korea
(Received June 11, 1996, Accepted August 12, 1996)

요 약 : 동시조사법에 의한 아크릴산의 폴리프로필렌 부직포에 대한 그라프트 반응에서 조사량, 조사선량률, 금속염 및 용매가 그라프트 반응에 미치는 영향을 조사하였다. 같은 조사선량에서는 선량률이 낮을수록 높은 그라프트율을 나타냈다. 한편 조사선량률을 달리하여 일정 시간 동안 그라프트 반응시키면 조사선량률이 높을수록 그라프트율은 높았으며, 첨가한 금속염의 종류에 관계없이 그라프트 속도는 조사선량률의 0.74 차수에 비례하였다. 사용한 금속염 중에서 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 가 가장 우수하였으며, 첨가제의 함량이 증가하면 할수록 그라프트율은 감소하였지만 적정농도이하에서는 그라프트용액이 고화되어 그라프트 반응시킬 수 없었다.

Abstract: The effect of absorbed dose, dose rate, cationic salts and solvent on the grafting yield was evaluated when acrylic acid was grafted onto polypropylene fabric by simultaneous irradiation process. Low dose rate when irradiated with the same absorbed dose led to a high grafting yield. On the other hand, the grafting yield increased with dose rate in case the total irradiation time is equal, and the initial rate of grafting was found to be proportional to be 0.74 power of dose rate. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ was found to be the most effective additive for high grafting yield, while inhibiting homopolymer formation. It was impossible to induce radiation grafting without the addition of the certain amount of salt, but the grafting yield decreased with increasing metallic salt.

1. 서 론

방사선 조사에 의한 고분자 재료의 합성이나 개질은 방사선이 고체중에서나 저온에서도 용이하게 화학 반응을 일으키게 할 수 있는 특징이 있어서 화학적 방법으로 가공할 수 없는 고기능성 고분자 재료나 첨단소재 개발에 중요한 수단이 되고 있다. 방사선 그

라프트 중합법은 고분자막이나 직포, 부직포, 합성지 등의 기존 소재의 특성을 손상하지 않고 이온이나 탈취성분의 흡착기능을 도입하는 특징을 갖게 할 수 있어서 우라늄[1], 중금속 포집재료[2, 3] 등의 기능성 고분자 물질의 제조기술, 환경공해물질의 처리기술 등에 이용이 가능하다.

방사선 그라프트 방법은 크게 전조사법[4-6]과 동

시조사법[7-10]으로 나눌 수 있으며, 이들은 각각 다른 특징을 갖고 있다. 전조사법은 고분자 재료를 먼저 조사하여 라디칼을 생성시킨 다음 단량체와 접촉하여 그래프트 반응을 진행시키기 때문에 단일중합체 생성이 적은 반면 조사량이 많아야 하는 단점이 있다. 반면 동시조사법은 단량체와 고분자 재료를 동시에 방사선에 조사시켜 그래프트시키기 때문에 조사량은 적어도 되지만 단량체 역시 라디칼이 생성되어 단일중합체가 많이 생성되는 단점이 있다.

동시조사법에서는 고분자의 자유라디칼 수율이 단량체의 수율보다 클 때 높은 그래프트 퍼센트를 기대할 수 있다. 하지만 아크릴산이나 아크릴레이트 등의 단량체들은 라디칼 수율이 비교적 높은 것으로 알려져 있기 때문에 동시조사법에 의한 그래프트반응은 매우 어렵다. Mehta[11] 등은 전조사법에 의한 아크릴산의 폴리프로필렌에 대한 그래프트반응에서 그래프트율을 높이기 위하여 아크릴산을 잘 용해시키는 물과 메탄올을 용매로 사용하여 용매의 효과를 조사하여 물이 가장 좋은 용매임을 보고하였는데, 메탄올 용매에서는 생성된 라디칼이 메탄올에 전이됨으로써 그래프트 반응이 억제되는 반면 물에서는 이러한 라디칼 전이 현상이 전혀 진행되지 않기 때문에 설명하고 있다. G. K. Kostov[12] 등은 아크릴산의 Tetrafluoroethylene-ethylene 공중합체에 대한 그래프트 반응에서 $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ 를 사용하여 단일중합체의 형성을 억제시키면서 그래프트 반응을 진행시켜 그래프트율을 향상시켰으며, 금속염이 존재할 경우 그래프트 반응 억제 영향에 대하여 Collinson[13] 등은 성장 고분자에 생성된 전자가 금속양이온의 불완전한 d-orbital로 이동함으로써 소멸되기 때문인 것으로 설명하고 있다. 그러나 지금까지 발표된 연구는 한정된 금속염의 효과만을 고찰하였을 뿐 조사량과 조사선량률, 단량체의 농도 등 다양한 반응조건에서 금속염의 첨가효과에 대하여 연구한 예는 없다.

본 연구에서는 동시조사법에 의한 아크릴산의 폴리프로필렌 부직포에 대한 그래프트 반응에서 단일 중합체의 생성을 억제하고 그래프트율을 높이기 위해서 금속염의 첨가효과에 대하여 조사하였으며, 효율적인 그래프트 반응조건을 구하기 위하여 조사량 및 조사선량률, 그리고 용매 등이 그래프트 반응에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 시료 및 시약

기재로는 전방산업(주)에서 생산되는 중량 140g/m², 두께 1mm의 백필터용 폴리프로필렌 부직포를 사용하였고, 단량체인 아크릴산과 금속염 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 은 Junsei Chemical사 제품, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 및 $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ (Mohr's salt) 등의 금속염은 Wako Pure Chemical사 제품, 그리고 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 은 Shinyo Pure Chemical사 제품을 사용하였다. 그밖의 시약은 1급 시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

2.2. 방사선 조사에 의한 그래프트

용매에 적량의 금속염을 녹인 다음 아크릴산을 혼합하여 시험관에 주입하였는데 혼합용액의 부피는 30ml로 일정하게 하고 3cm×5cm(약 0.2g) 크기의 폴리프로필렌 부직포를 시험관에 주입하고 나서 뚜껑을 닫고 실온에서 γ 선 조사하였으며, 단량체 및 금속염의 농도, 용매, 조사선량률 그리고 조사량을 변화시키면서 그래프트 반응을 진행하였다. γ 선원은 한국원자력연구소의 50 kCi Co-60 선원을 사용하였다. 일정시간 동안 방사선을 조사하여 그래프트 반응이 끝나면 시험관에서 폴리프로필렌 부직포를 꺼낸 다음 60℃의 순수한 물로 단일중합체를 제거하였다. 그리고 무게 감소가 없을 때까지 60℃ 이하에서 감압건조한 다음 처음 시료무게에 대한 그래프트 중합후의 무게차로 아래와 같이 그래프트율을 계산하였다.

$$\text{그래프트율 (\%)} = \frac{W_g - W_o}{W_o} \times 100 \quad (1)$$

여기에서 W_g 와 W_o 는 각각 그래프트 폴리프로필렌 부직포와 그래프트 반응전의 순수 폴리프로필렌 부직포의 무게를 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 금속염의 첨가 효과

아크릴산을 폴리프로필렌 부직포에 그래프트 반응시키기 위해서 아크릴산과 폴리프로필렌을 동시에 방사선 조사하면 고분자의 자유라디칼 생성뿐만 아니라 단량체인 아크릴산의 자유라디칼 역시 높은 수율로 생성되기 때문에 그래프트 반응보다는 단일중합체의

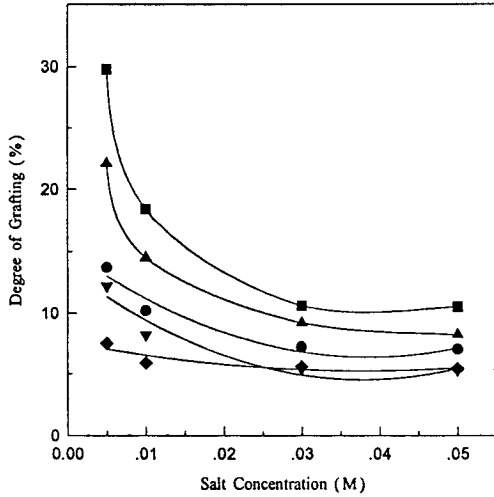


Fig. 1. Effect of salt concentration on the grafting of acrylic acid onto polypropylene fabric in 50% aqueous acrylic acid solution at a dose rate of 1.5 kGy/h to a total dose of 10 kGy. (●) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, (■) $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (▲) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, (▼) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, (◆) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

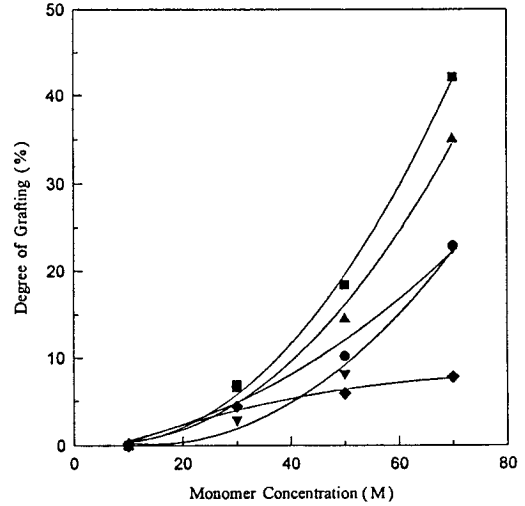


Fig. 2. Effect of monomer concentration on the grafting of acrylic acid onto polypropylene fabric in H_2O at a dose rate of 1.5 kGy/h to a total dose of 10 kGy. $1 \times 10^{-3}\text{M}$ salt; (●) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, (■) $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (▲) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, (▼) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, (◆) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

생성이 우선적으로 진행되어 그래프트율은 매우 낮게 얻어지거나 단일중합체의 과다 생성으로 인하여 반응 용액이 고화되었다.

5종의 금속염을 선택하여 각각의 농도별로 50 부피% 아크릴산 수용액에 첨가하여 1.5 kGy/hr의 선량률로 6시간 40분 동안 그래프트 반응시켜 그래프트율에 미치는 금속염의 농도효과를 Fig. 1에 나타내었다. $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 제외한 모든 금속염의 경우 농도가 낮을수록 그래프트율이 높게 나타나고 있으며 농도가 증가하면 그래프트율은 낮아지고 있는데 이 결과는 동시조사시 금속염을 첨가하면 단일중합체의 생성을 억제시킬 뿐만 아니라 그래프트 반응 역시 억제시킨다는 것을 의미한다. 또한 동일한 그래프트 반응 조건에서 금속염의 농도가 $5 \times 10^{-3}\text{M}$ 이하의 낮은 농도에서는 단일중합체의 과다한 생성으로 반응혼합물이 고화되었다. 따라서 높은 그래프트 수율을 얻기 위해서는 조사량에 따른 최적의 금속염 농도를 첨가하여야 한다. 상기 조사량 조건에서 5종의 금속염중 $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 첨가시 그래프트율에 미치는 효과가 가장 우수하게 나타났으며, 그 순서는

$\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} > \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} > \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} > \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} > \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 였다. $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 첨가효과는 가장 낮게 나타났을 뿐만 아니라 농도에 따른 그래프트율의 변화가 거의 나타나지 않았다.

금속염을 첨가한 그래프트 반응에서 단량체의 농도효과를 고찰하기 위하여 금속염의 농도를 $1 \times 10^{-3}\text{M}$ 로 일정하게 첨가하고 단량체 농도를 변화시켜 총선량 10 kGy로 그래프트 반응시킨 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 단량체의 농도가 10 부피%일 경우 그래프트 반응은 거의 진행되지 않았으나 농도가 증가할수록 그래프트율은 증가하였으며, 단량체의 농도가 80 부피% 이상의 고농도일 경우 단일중합체가 생성되어 고화되었다.

단량체의 농도를 50 부피%로 일정하게 하고 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 의 농도를 변화시키면서 1.5 kGy/hr의 선량률로 그래프트 반응시킨 경우 조사시간에 따른 그래프트율 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 조사시간의 증가에 따라 그래프트율은 증가하였으며 금속염의 농도가 낮을수록 그래프트율은 높게 나타났다. 그러나 금속염의 농도가 $1 \times 10^{-3}\text{M}$ 인 경우 4시간 이상 반응

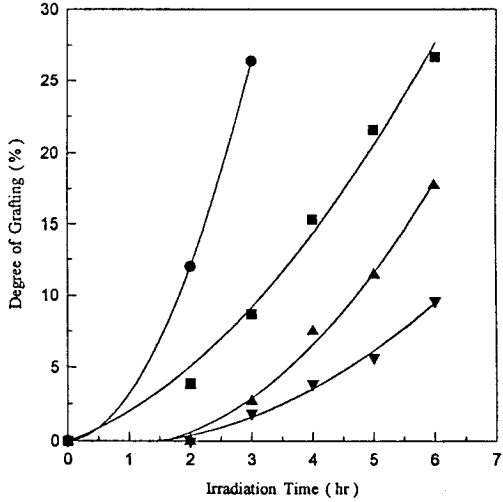


Fig. 3. Effect of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ concentration on the grafting of acrylic acid onto polypropylene fabric in 50% aqueous monomer solution at a dose rate of 1.5 kGy/h. (●) $1 \times 10^{-3}\text{M}$, (■) $2.5 \times 10^{-3}\text{M}$, (▲) $5 \times 10^{-3}\text{M}$, (▼) $7.5 \times 10^{-3}\text{M}$.

시키면 단일중합체의 과다한 생성으로 인하여 반응액이 고화되었다. 또한 금속염의 농도가 낮은 $1 \times 10^{-3}\text{M}$ 및 $2.5 \times 10^{-3}\text{M}$ 인 경우 처음부터 그래프트 반응이 진행되고 있으나 $5 \times 10^{-3}\text{M}$ 및 $7.5 \times 10^{-3}\text{M}$ 등 금속염의 농도가 높은 경우에는 반응초기에 그래프트 반응이 진행되지 않다가 2시간 이후부터 그래프트 반응이 진행되었음을 알 수 있었다. 이 결과는 반응용액중에 Cu^{2+} 이온이 다량 존재할 경우 방사선 조사로 인하여 생성된 자유라디칼이 그래프트 반응에 이용되지 않고 금속이온의 빈 궤도를 채우는데 우선적으로 이용되기 때문이다.

Fig. 4는 단량체 농도가 50 부피%일 때 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 농도에 따른 그래프트 반응 초기의 속도를 나타낸 그림으로써 다음과 같은 관계식을 얻었다.

$$R_G = k_G \cdot C^{-0.78} \quad (2)$$

여기서 R_G 는 그래프트 속도, k_G 는 속도상수 그리고 C 는 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 의 농도를 나타내는데 그래프트 속도는 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 농도의 0.78 차수에 반비례하였다. 즉, 금속염의 첨가로써 그래프트 속도에 미치는 영향은 금속염의 농도가 낮아질수록 고농도에 비하여

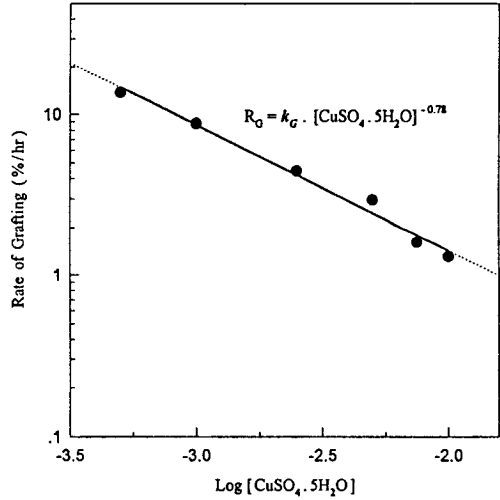


Fig. 4. Dependence of initial rate of grafting on the concentration of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in the 50% aqueous acrylic acid solution.

그래프트 속도가 빠르다는 것을 의미한다.

3.2. 조사량 및 조사선량률

총선량이 일정할 경우 조사선량률이 그래프트율에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 50 부피% 아크릴산 수용액에 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 그리고 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 3종의 금속염을 각각 $1 \times 10^{-3}\text{M}$ 농도로 첨가한 다음 조사선량률을 달리하여 총선량 10 kGy로 일정하게 그래프트 반응시킨 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 3종의 금속염중 $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 첨가하였을 때 가장 좋은 그래프트율을 나타냈으며, 모든 금속염의 경우에 조사선량률이 낮아질수록 그래프트율은 높게 나타났다. 이것은 총선량은 동일하지만 조사선량률이 낮으면 그래프트 반응시간이 길어지기 때문에 그래프트쇄의 성장 반응시간이 길어져 그래프트율이 높아지는 것으로 고려된다.

Fig. 6은 조사선량률에 대한 그래프트 반응속도를 나타낸 그림으로써 조사선량률과 반응속도와의 관계에서 다음과 같은 식을 얻었다.

$$R_G = k_G \cdot I^{0.74} \quad (3)$$

여기서 R_G 는 그래프트 속도, k_G 는 속도상수, I 는 조사선량률을 나타내는데 그래프트 속도는 조사선량률의 0.74 차수에 비례하였다. 이 결과는 조사선량률이

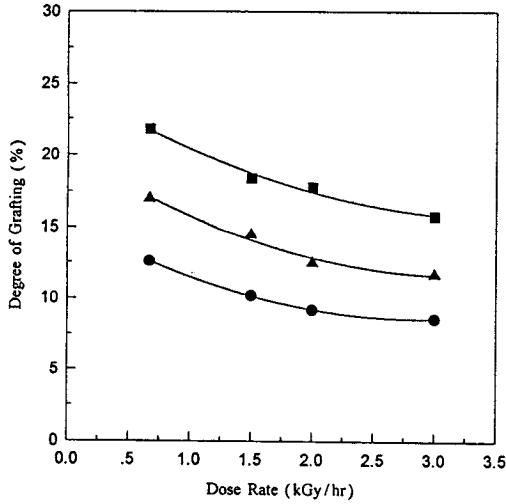


Fig. 5. Effect of dose rate on the grafting of acrylic acid onto polypropylene fabric in 50% aqueous acrylic acid solution to a total dose of 10 kGy. $1 \times 10^{-2}M$ salt ; (●) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, (■) $FeSO_4(NH_4)_2 \cdot 6H_2O$, (▲) $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.

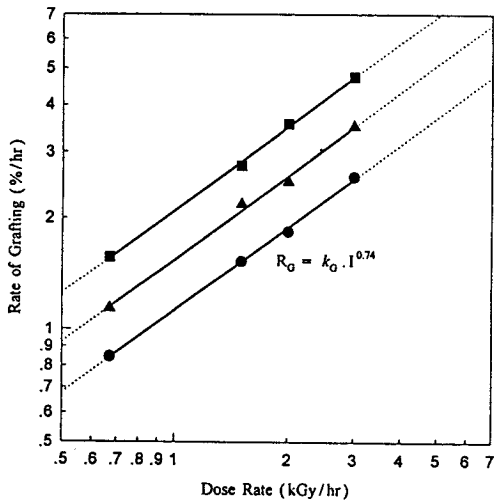


Fig. 6. Logarithmic plot of the grafting rate versus dose rate for the grafting of acrylic acid onto polypropylene fabric in 50% aqueous acrylic acid solution. $1 \times 10^{-2}M$ salt ; (●) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, (■) $FeSO_4(NH_4)_2 \cdot 6H_2O$, (▲) $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.

증가하면 그래프트 반응속도 역시 일정한 비율로 증

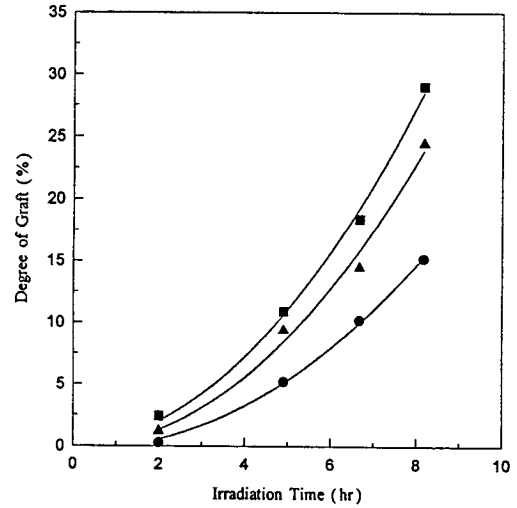


Fig. 7. Effect of salt type on the grafting of acrylic acid onto polypropylene fabric in 50% aqueous monomer solution at a dose rate of 1.5 kGy/h. $1 \times 10^{-2}M$ salt ; (●) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, (■) $FeSO_4(NH_4)_2 \cdot 6H_2O$, (▲) $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.

가하고 있음을 보여주고 있으며, 3종의 금속염에 대한 기울기가 모두 같은 값으로 나타나고 있는데 이것은 금속염의 종류가 그래프트 속도와는 무관하고 다만 그래프트율에만 영향을 준다는 것을 의미한다.

Fig. 7은 3종의 금속염을 $1 \times 10^{-2}M$ 농도로 첨가하고 단량체 농도가 50%인 수용액에 1.5 kGy/hr의 조사선량률로 그래프트 반응시키면서 반응시간에 따른 그래프트율을 나타낸 그림이다. 반응초기에는 거의 그래프트 반응이 진행되지 않다가 2시간 이후부터 반응이 진행되는 것으로 관찰되었으며 8시간 이상의 반응시 단일중합체의 생성으로 인하여 반응액이 고화되었다. 또한 3종의 금속염중 $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ 를 첨가할 경우 가장 높은 그래프트율을 나타내고 있다. Fig. 7의 결과로부터 반응시간에 따른 그래프트 속도를 고찰하기 위하여 조사시간에 대한 그래프트율을 Fig. 8에 도시하였다. 3종의 금속염을 첨가할 경우 조사시간이 길어질수록 그래프트율 역시 증가함을 알 수 있었다. 한편 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 및 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 등의 금속염을 첨가할 경우 조사시간에 따른 그래프트율이 비슷한 속도로 증가하고 있으며, $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ 를 첨가하였을 경우 다른 금속염에 비하여 반응초기엔 그래프트율이 높게 나타나고 있으나 조사시간이

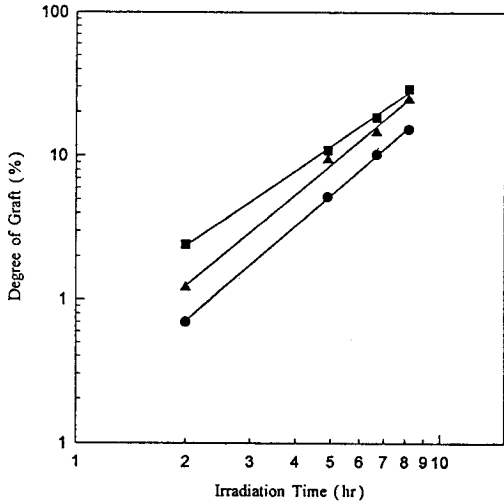


Fig. 8. Logarithmic plot of the grafting yield versus irradiation time for the grafting of acrylic acid onto polypropylene fabric in 50% aqueous monomer solution at a dose rate of 1.5 kGy/h. $1 \times 10^{-2}M$ salt ; (●) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, (■) $FeSO_4(NH_4)_2 \cdot 6H_2O$, (▲) $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.

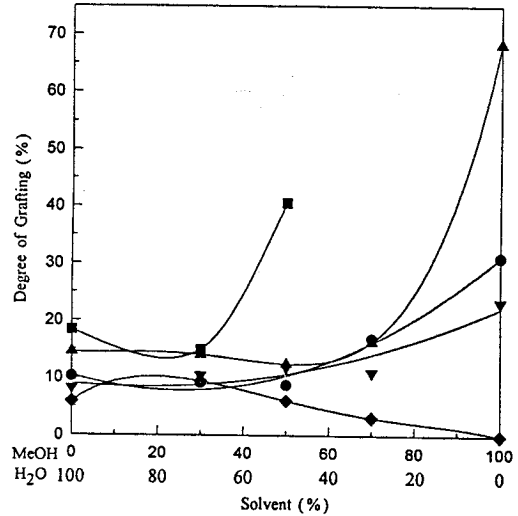


Fig. 9. Effect of solvent on the grafting of acrylic acid onto polypropylene fabric in 50% aqueous monomer solution at a dose rate of 1.5 kGy/h to a total dose of 10 kGy. $1 \times 10^{-2}M$ salt ; (●) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, (■) $FeSO_4(NH_4)_2 \cdot 6H_2O$, (▲) $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, (▼) $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, (◆) $CuCl_2 \cdot 2H_2O$.

증가함에 따라 그래프트율의 증가 속도는 점점 낮아지고 있다. 이것은 용해도에 관계된 문제로 $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ 의 경우 다른 2종의 금속염의 첨가 시보다 용해도가 낮기 때문에 그래프트 반응이 진행되면서 일부 금속염이 석출되는 속도가 빨라서 단일 중합체의 생성이 우선적으로 진행되기 때문이다. 따라서 아크릴산의 폴리프로필렌에 대한 그래프트 반응에서 $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ 의 첨가는 다른 금속염에 비하여 반응 초기에는 그래프트율에 미치는 영향이 크게 나타나고 있지만 반응이 계속되면 단일중합체의 생성 속도가 빨라져 일찍 고화되는 경향을 보였다.

3.3. 용매 효과

아크릴산의 폴리프로필렌에 대한 그래프트 반응에서 용매효과를 알아보기 위하여 금속염의 농도를 $1 \times 10^{-2}M$, 단량체의 농도를 50 부피%로 일정하게 하고, 물과 메탄올의 함량을 변화시키면서 그래프트 반응시킨 결과를 Fig. 9에 나타내었다. $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 를 제외한 4종의 금속염의 경우 용매로서 메탄올만을 사용할 때 가장 좋은 그래프트율을 나타냈으며, 물/

메탄올 함량이 7/3 및 5/5인 혼합용매일 경우 오히려 물만을 사용한 경우보다 그래프트율이 약간 낮게 나타났다. 한편 $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ 인 경우 물/메탄올 함량이 5/5일 때 가장 높은 그래프트율을 나타냈으나 메탄올의 함량이 더 이상 증가하게 되면 반응용액이 고화되었다. $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ 는 물이 소량이고 메탄올이 과량일 때 일부 금속염이 재결정되어 침전되는 현상을 보였다. 이것은 대부분의 금속염 특히 $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ 의 용해도는 물보다 메탄올 용매에서 훨씬 낮기 때문인데, 이 결과 반응용액 중에 용해되어 있는 금속염의 농도는 실제 첨가한 것보다 훨씬 낮아진다. 따라서 메탄올 함량이 높을 때 첨가된 $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ 의 일부가 침전되어 반응용액 중에 용해된 금속이온의 농도가 낮아져 단일중합체 생성 억제 효과를 수행하지 못하기 때문에 일찍 고화되는 것으로 여겨진다. 용매로서 메탄올만을 사용하면 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 를 첨가할 경우 가장 높은 그래프트율을 나타냈으며 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 를 첨가하면 그래프트 반응은 전혀 진행되지 않았다. $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 를 첨가할 경우 물/메탄올 함량이 7/3인 혼합

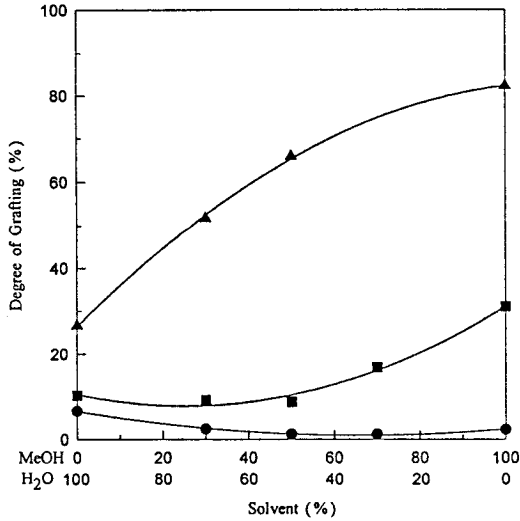


Fig. 10. Effect of solvent composition and monomer concentration on the grafting of acrylic acid onto polypropylene fabric at a dose rate of 1.5 kGy/h to a total dose of 10 kGy in the presence of 1×10^{-2} M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Acrylic acid ; (●) 30%, (■) 50%, (▲) 70%.

용매일 때 가장 높은 그래프트율을 나타냈으며 물만을 사용할 때보다 약간 높은 그래프트율을 나타내고 있는데 이것은 다른 금속염의 첨가효과와는 정반대의 결과를 보여주고 있다.

Fig. 10은 물/메탄올 혼합용매를 사용하고 1×10^{-2} M의 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 를 첨가한 그래프트 반응에서 단량체 농도에 따른 그래프트율을 비교한 그림이다. 대체로 단량체의 농도가 증가할 경우 그래프트율은 증가하고 있으며 특히 메탄올만을 용매로 사용할 때의 그래프트 증가율이 크게 나타났다. 단량체의 농도가 70%일 때 용매로서 물만을 사용한 경우에 비하여 물/메탄올 혼합용매인 경우 그래프트율이 증가하였으며 메탄올만을 사용할 때의 그래프트율이 가장 높았다. 단량체의 농도가 50%일 때 메탄올만을 용매로 사용할 경우 그래프트율이 가장 높게 나타난 것은 단량체 농도 70%일 때와 같은 경향을 보였으나 혼합용매의 경우 특히 물/메탄올 함량이 7/3 및 5/5에서는 물만을 사용한 경우보다 더 낮은 그래프트율을 나타냈다. 한편 단량체의 농도가 30%일 때, 혼합용매의 효과는

거의 나타나지 않았으며, 50% 및 70%일 경우와는 반대로 메탄올만을 용매로 사용할 경우에도 물을 사용할 때보다 더 낮은 그래프트율을 나타냈다.

4. 결 론

동시조사법에 의한 폴리프로필렌 부직포에 아크릴산의 그래프트 반응에서 조사량, 조사선량률, 금속염의 첨가효과 및 용매효과에 대하여 조사하였다.

그래프트 반응시 금속염의 농도가 낮을수록 그래프트율은 향상되었으나 너무 낮은 농도에서는 단일중합체의 과다한 생성으로 반응용액이 고화되었다. 또한 금속염의 농도가 일정할 경우 아크릴산 농도가 증가할수록 그래프트율은 향상되었으나 80%의 고농도에서는 금속염의 농도가 낮아져 고화되었다. 그래프트 반응시 첨가제로서 유효한 금속염의 순서는 $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} > \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} > \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} > \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} > \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 였으나 $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 는 용해도가 낮기 때문에 반응시간이 계속되거나 단량체 함량이 많은 경우엔 단일중합체의 생성속도가 빨라 일찍 고화되는 단점이 있어서 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 의 첨가효과가 가장 우수한 결과를 보였다.

조사선량률을 달리하여 일정시간동안 그래프트 반응시키면 조사선량률이 클수록 그래프트율은 증가하였으며, 첨가한 금속염의 종류에 관계없이 그래프트 속도는 조사선량률의 0.74 차수에 비례하였다.

그래프트율에 미치는 용매효과를 고찰한 결과 물만을 용매로 사용하는 경우보다는 물/메탄올 혼합용매시 그래프트율이 향상되었으며, 단량체 함량이 많고 메탄올을 용매로 사용할 때 가장 높은 그래프트율을 나타냈다.

참고문헌

1. T. Hori, K. Saito, S. Frusaki, T. Sugo, and J. Okamoto, *Chem. Soc. Japan*, **12**, 1792(1986).
2. S. Tsuneda, K. Saito, and S. Furusaki, *J. Membrane Sci.*, **58**, 221(1991).
3. J. Okamoto, T. Sugo, A. Katakai, and H. Omichi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2967(1985).
4. Y. C. Nho, T. Sugo, S. Tsuneda, and K. Makuuchi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 1269(1994).
5. Y. C. Nho and J. H. Jin, *5th International Con-*

- ference on Radiation Curing*, Dec. 14th, 1995.
6. G. H. Hsiue and W. K. Huang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 1023(1985).
 7. Y. C. Nho, J. L. Garnett, and P. A. Dworjany, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **31**, 1621(1993).
 8. *Ibid.*, **30**, 1219(1992).
 9. P. A. Dworjany, J. L. Garnett, M. A. Long, Y. C. Nho, and M. A. Khan, *Am. Chem. Soc. Symposium Series*, **527**, 103(1993).
 10. J. P. Lawler and A. Charlesby, *Rad. Phys. Chem.*, **15**, 595(1978).
 11. I. K. Mehta, S. Kumar, G. S. Chauhan, and B. N. Misra, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 1171(1990).
 12. G. K. Kostov and A. N. Atanassov, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 361 (1993).
 13. E. Collinson, F. S. Dainton, D. R. Smith, G. J. Trudel, and S. Tazuke, *Discussions Faraday Soc.*, **29**, 188(1960).