

아크릴아미드의 PAN에 대한 표면 그라프트 공중합에 관한연구

최재혁 · 김한도

부산대학교 공과대학 섬유공학과
(1993. 6. 10 접수)

Surface Graft Copolymerization of Acrylamide onto Polyacrylonitrile

Jae Hyeok Choi and Han Do Kim

Department of Textile Engineering, Pusan National University,
Pusan 609-735, Korea
(Received June 10, 1993)

Abstract—To increase the moisture content and thereby to reduce the static charge of polyacrylonitrile (PAN), thin layer surface photografting of acrylamide (AAm) onto PAN fabrics by using benzophenone as a initiator with a mixed solvent was carried. The effects of reaction conditions such as monomer, initiator concentrations, UV irradiation time and immersion time of fabrics on grafting were investigated. The percent grafting slightly increased with increasing monomer concentration, benzophenone concentration up to limiting value and thereafter decreased or level offed. The percent grafting was significantly increased with increasing irradiation and immersion times. The moisture regain increased with increasing the percent grafting. The static charge decreased with increasing the percent grafting.

1. 서 론

아크릴 섬유는 우수한 물성을 가지고 있으나 수분율이 1% 내외의 낮은 수분율에 의한 정전기 발생에 대한 문제점이 지적되고 있다. 이러한 단점을 보완하는 방법으로는 주로 여러가지 개질제 및 표면처리제를 사용하거나, 금속을 함유시키는 것 등의 여러가지 방법들이 있다.¹⁻⁸⁾ 일반적으로 플라스틱 제품에서 널리 사용되어지는 블렌딩에 의한 물성 개질은 섬유의 경우 주로 기계적 강도의 저하와 블렌드 섬유의 제조방법의 복잡성이 다소 문제가 되고 있으므로 특수용도의 섬유에만 주로 활용되고 있다. 그런데 섬유 고유의 우수한 특성에는 영향을 미치지 않고 개질하는 방법으로는 표면개질을 들 수 있다. 일반적으로 표면개질로는 친수성, 대전성, 화

학적 반응성, 염색성, handle 및 오염성 등의 성질을 변화시킬 수 있다.

본 연구실에서는 PAN에 친수성 고분자 폴리아크릴아미드 단독중합체 혹은 공중합체 poly(AN-AAm)를 블렌딩한 섬유를 제조하여 섬유의 흡습성을 증가시키고 함께 대전성을 개선시킨 바 있다. 그리고 친수성 고분자 hydroxypropyl cellulose(HPC), cyanoethylated HPC 및 PAN-g-HPC을 PAN에 블렌딩하여 제조한 섬유의 친수성, 대전성 및 기계적 강도 등을 검토한 바 있다.^{9,10)} 또한 본 연구실에서는 친수성 단량체 아크릴아미드를 PAN 필름에, 그리고 2-hydroxyethyl methacrylate(2-HEMA)를 PAN 섬유에 자외선을 조사하여 그라프트 반응을 시켜 그 물성을 조사한 바 있다.^{11,12)}

섬유의 표면개질은 주로 개질제를 표면에 단순히

물리적 방법으로 부착시키거나 화학반응을 통한 방법으로 부착시키는데 일반적으로 물리적 방법에 의한 개질은 영구성이 낮은데 비하여 화학적 반응에 의한 방법은 영구성이 보장되는 장점이 있다. 화학적 방법에 의한 섬유고분자의 개질인 그래프트 공중합법은 주로 촉매(개시제)와 열 혹은 광을 이용하여 단량체를 섬유고분자에 반응시켜서 행하거나 방사선 조사 방법으로 행해진다.

Tazuke¹³⁾에 의하면 광그래프트 중합에 고분자의 표면을 개질하고자 할 때 그래프트에 의한 중량 증가보다는 얇고 균일한 그래프트층을 형성하는 것이 중요하며 광그래프트 중합을 실용화하기 위해서는 그 반응 조건의 용이성이 매우 중요하다고 하였다. 또한 광개시제, 단량체 및 사용용매 등의 반응조건에 따라서 자외선 조사에 의한 광그래프트 중합은 크게 영향을 받는다고 보고되고 있다.¹⁴⁻¹⁶⁾

본 연구에서는 단량체 농도, 개시제 농도, 광조사 시간 및 섬유의 침지시간 등과 같은 여러가지 조건의 변화에 중점을 두어 PAN 직물에 자외선 조사에 의한 아크릴아미드(Acrylamide : AAm)의 표면그래프트 공중합을 실시하였을 때 중합에 미치는 반응 조건들의 영향을 검토하며, PAN 직물의 그래프트 반응에 의한 친수성 및 대전성 향상에 관하여 조사하고자 한다.

2. 실험

2.1. 시료 및 시약

PAN 직물의 경위사 밀도 30×23, 평직, 160 g/m², 아크릴함량 100%인 시료를 사용하였으며, 메탄올로 24시간 soxhlet 추출한 다음 60°C의 진공건조기에서 24시간 건조 후 그래프트 중합에 사용하였다. 단량체 acrylamide(AAm)는 1급시약을 정제없이 그대로 사용하였고 아세톤, 메탄올 및 N,N'-dimethyl formamide(DMF)는 1급 시약을, 광개시제로 사용한 benzophenone(BP)는 특급시약을 정제없이 그대로 사용하였다.

2.2. 광그래프트 중합

소정 농도의 단량체 AAm 및 광개시제인 BP를 아세톤/메탄올/DMF(100 ml)에 용해시킨 후 이 혼

합용액에 약 2g의 PAN 직물을 균일하게 펼친 상태로 일정시간동안 침지시켜 용매, BP 및 단량체를 흡착시킨 후 UV 광원으로 일종관식 고압수은램프(80 w/cm)를 사용하여 양쪽 면으로 광조사를 하였다. 이때 광원과 시료와의 거리를 12 cm로 하였으며, 반응시킨 PAN 직물을 70°C에서 3시간 정도 열처리한 후 아세톤 수용액과 메탄올로 반복 세척하여 호모 폴리머를 제거한 후 60°C의 진공건조기에서 48시간 이상 건조한 다음 PAN 직물에 대한 AAm의 수분율 및 그래프트율을 산출하였다.

2.3. 그래프트율의 산출

광중합된 PAN 직물을 아세톤 수용액과 메탄올로 반복 세척한 후 60°C의 진공건조기에서 48시간 건조시킨 후의 중량(W_g)과 중합 전의 직물의 건조 중량(W_o)으로부터 다음 식을 사용하여 그래프트율(percent grafting)을 계산하였다.

$$\text{Percent grafting}(\%) = \frac{W_g - W_o}{W_o} \times 100$$

여기서, W_o: 그래프트 반응전 직물의 건조중량이고, W_g: 그래프트 공중합된 직물의 건조중량이다.

2.4. 수분율의 측정

수분율은 초산마그네슘 과포화용액으로 조습한 20°C, 65%RH의 데시케이터내에서 48시간 이상 방치한 직물의 무게(W_g)와 건조직물의 무게(W_o)로부터 구하였다.

$$\text{Moisture regain}(\%) = \frac{W_g - W_o}{W_o} \times 100$$

여기서, W_o: 직물의 건조중량이고, W_g: 직물의 흡습 중량이다.

2.5. 표면대전압의 측정

광중합된 PAN 직물의 표면대전압을 Static Hone-strometer를 사용하여 20°C, 65%RH에서 측정하였다.

2.6. 표면형태의 관찰

SEM(Jeol, Japan)을 사용하여 그래프트 반응 전과 그래프트 반응 후의 PAN 직물의 표면구조를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 단량체 농도의 영향

Fig. 1은 광개시제 농도 0.2 mol/l, 침지시간 1시간, 자외선 조사시간 20초로 일정하게 한 경우에 있어서 아세톤/메탄올/DMF(100 ml)계 중 아세톤, 메탄올 및 DMF의 함량을 40%, 40% 및 20 vol% 사용한 경우, 단량체 AAm의 농도를 1 mol/l에서 4 mol/l까지 변화시켰을 때 AAm의 농도가 그래프트율에 미치는 영향을 나타낸 것이다.

단량체 AAm 농도의 효과를 보면 약 2 mol/l까지는 AAm 농도가 증가함에 따라 그래프트율이 증가되었으나 그 이상의 농도에서는 저하되는 경향을 나타내었다. 약 2 mol/l까지는 AAm 농도의 증가에 따라 그래프트율이 증가되었는데 이것은 단량체 함량이 증가됨에 따라 PAN 직물에 흡착된 단량체가 증가되어 이것이 PAN의 활성점과 쉽게 반응되어 나타난 결과라 생각되어진다. 그런데 AAm 농도가 2 mol/l 이상이 되면 그래프트율이 오히려 점차 감소되었는데 이것은 PAN 직물내에 지나친 단량체에 의하여 호모폴리머의 생성량이 많아져서 이것이 단량체의 확산 속도를 저하시키고 따라서 자외선 침투를 제약하기 때문에 나타난 결과라고 생각되어진다. 따라서 그래프트율이 최대가 되는 AAm의 농도는 2 mol/l임을 알 수 있었다.

3.2. 광개시제 농도의 영향

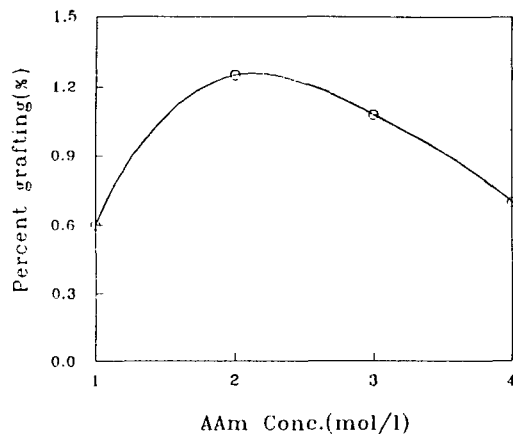


Fig. 1. Effect of AAm concentration on percent grafting.

Fig. 2는 아세톤/메탄올/DMF(40/40/20) : 100 ml, AAm 농도 2 mol/l, 침지시간 1시간, 조사시간 20초로 일정하게 하고 BP의 농도를 변화시켰을 때 광개시제의 농도가 그래프트율에 미치는 영향을 나타낸 것이다.

BP 농도가 0.3 mol/l까지는 농도가 증가함에 따라 그래프트율이 증가하였으나 그 이상의 농도에서는 다소 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 BP의 증가로 PAN 내에 그래프트 반응의 활성점이 증가하여 그래프트율이 증가하지만, 한계농도 이상이 되면 오히려 개시제의 농도가 증가할수록 개시제에 의한 라디칼의 정지반응이 우세하여 그래프트율이 다소 감소한 결과를 나타낸 것이라 생각된다.

3.3. 광조사 시간의 영향

Fig. 3은 아세톤/메탄올/DMF(40/40/20) : 100 ml, AAm 농도 2 mol/l, BP 농도 0.2 mol/l, 침지시간 1시간에서의 그래프트율에 미치는 광조사 시간의 영향을 나타낸 것이다. 광조사 시간이 길어짐에 따라 그래프트율은 증가하나 광조사 시간 20초 이후에는 그래프트율이 거의 일정하게 유지되는 것을 알 수 있었다. 그러나 광조사 시간이 길어지면 광에 의한 직물의 손상으로 인한 기계적 강도의 저하와 광개시제인 BP의 용매로 사용한 아세톤 및 메탄올의 발화현상이 유발되므로 적절한 조건을 선택하여 가능한 광조사 시간을 단축하는 것이 요구되어지는데 본 중합 조건에서는 20초 이내가 적당한 것을 알

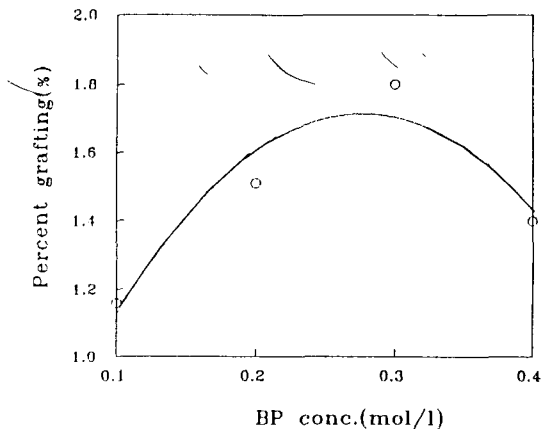


Fig. 2. Effect of BP concentration on percent grafting.

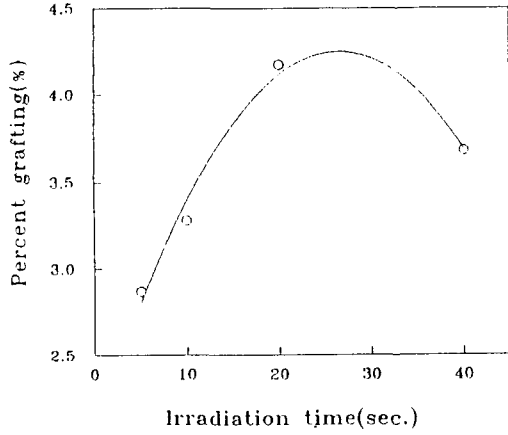


Fig. 3. Effect UV irradiation time on percent grafting.

수 있었다.

3.4. 침지시간의 영향

Fig. 4는 AAm 농도 2 mol/l 및 BP 농도 0.2 mol/l가 함유된 아세톤/메탄올/DMF(40/40/20) : 100 mol의 용액에 PAN 직물을 소정 시간 침지시킨 후, 20초 동안 광조사시켜 광중합시킨 시료의 침지시간이 그래프트율에 미치는 영향을 나타낸 것이다.

그 결과 침지시간이 30분까지는 그래프트율이 증가하는 경향을 나타내었으나 그 이상에서는 거의 평형상태를 이루었다. 이것은 30분까지의 침지에서는 PAN 직물로는 단량체 및 개시제의 흡착이 증가되나, 30분 정도에서 거의 평형흡착상태에 도달된 결과에 기인된 것이 아닌가 추정된다.

3.5. 그래프트율에 따른 수분율

Table 1은 PAN 직물의 그래프트율에 따른 수분율을 나타내고 있다. 그래프트 반응 전의 PAN 직물의 수분율은 약 1.1%인데 반하여 그래프트율이 증가함에 따라 수분율이 다소 증가함을 알 수 있었다. 이러한 수분율의 증가는 대전성의 향상을 초래할 것으로 생각된다.

3.6. 표면대전압

Fig 5는 그래프트율에 따른 표면대전압을 측정한 것이다.

그래프트율이 높아질수록 표면대전압은 점차 감소하는 것을 알 수 있었다. 이것은 PAN 직물의

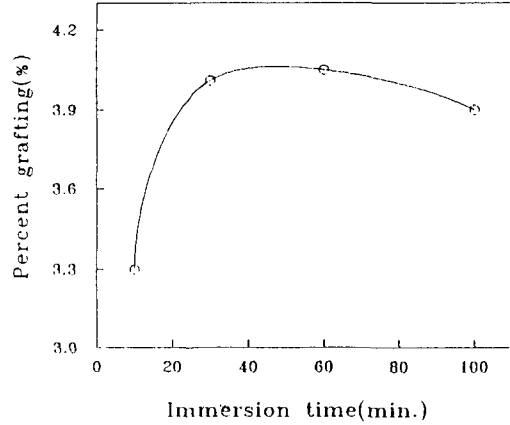


Fig. 4. Effect of immersion time on percent grafting.

Table 1. Relation between percent grafting and moisture regain

Percent grafting(%)	Moisture regain(%)
0(PAN)	1.1
0.7	1.38
1.3	1.44
2.9	1.63
3.3	1.73
4.2	2.02

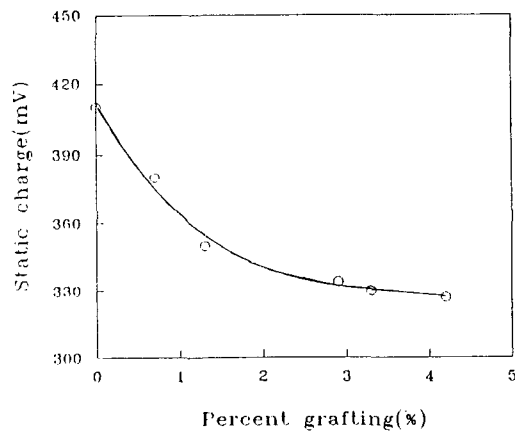


Fig. 5. Relationship between percent grafting and static charge.

표면에 친수성 단량체가 흡착됨으로써 수분율이 향상된 결과로 생각되어진다.

3.7 표면형태의 관찰

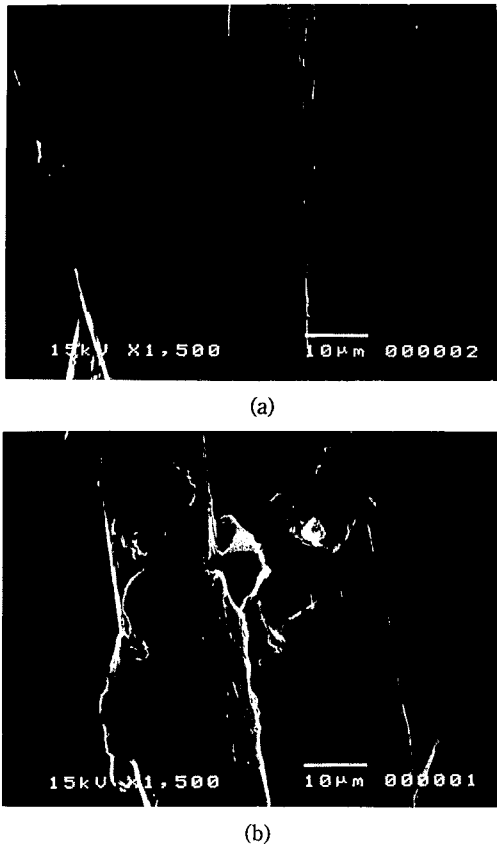


Fig. 6. SEM micrographs of original PAN fabric (a) and PAN-g-AAm fabric (b).

Fig. 6은 SEM으로 관찰한 그래프트반응 전과 후의 PAN 직물의 표면구조를 비교한 것이다. 그래프트반응 전의 PAN 직물 표면에 비하여 그래프트볼이 3.9%인 시료의 경우 표면에 AAm 그래프트물의 피막층을 볼 수 있었다. 이러한 피막층은 PAN 직물의 표면에 불균일하게 분포되어 있는 것을 볼 수 있었다.

4. 결 론

친수성 단량체 AAm를 PAN 직물에 광그래프트 중합시킬 때 AAm의 농도, 광개시제의 농도, UV 조사시간, 섬유 침지시간 중에서 한 조건을 각각 변화시키고 다른 조건을 고정시켰을 때 이 변화가 그래프트 광중합에 미치는 영향을 검토하고 그래프트반응물의 그래프트율과 수분율을 조사한 결과 다

음과 같은 결론을 얻었다.

단량체 및 광개시제의 농도가 일정농도까지는 그들 농도가 증가함에 따라 그래프트율이 다소 증가하였으나 그 일정농도 이상에서는 오히려 그래프트율이 감소하였다. 직물의 광조사 시간은 일정시간까지는 시간이 증가됨에 따라 그래프트율이 뚜렷하게 증가되었으나 일정시간 이후에는 다소 감소하였다. 직물의 침지시간은 일정시간까지는 침지시간이 증가함에 따라 그래프트율이 증가하였으나 일정시간 이후에는 거의 평형상태에 도달하였다. 그리고 그래프트율이 증가할수록 수분율이 증가하였으며 표면전압은 감소하는 경향을 나타내었다.

참고문헌

1. T. Takashi, T. Ito, S. Nagai, S. Hiraoka, H. Mizuno and Y. Kakumoto, Jap. Pat. 34500 (March 13, 1979).
2. Br. Pat. 1202793 (Jan. 24, 1967).
3. P. Mallison, *J. Soc. Dyers Colour*, **90**, 67 (1974).
4. N. B. Zhurovska and B. Popov, *Khim. Ind. Sofia*, **43**, 436 (1971).
5. Y. Ichikawa, Y. Schichijo, Y. Sugaya and T. Veda, U. S. Pat. 3770494 (Nov. 6, 1973).
6. P. Braid, *Can. Tex. J.*, **91**(1), 27 (1974).
7. K. A. Reif, G. Lasch, A. Heinze and W. Huber, *Tech. Textil*, **15**, 108 (1970).
8. Br. Pat. 1301029 (Feb. 28, 1969).
9. C. C. Park, H. J. Kim, H. D. Kim and B. K. Kim, *J. Kor. Soc. Text. Eng. Chem.*, **26**(2), 125 (1989).
10. H. J. Kim and H. D. Kim, *J. Korean Fiber Soc.*, **27**(10), 727 (1990).
11. H. J. Kim and H. D. Kim, *J. Korean Fiber Soc.*, **28**(10), 795 (1991).
12. D. J. Lee, Y. S. Ku, H. J. Kim and H. D. Kim, *J. Korean Fiber Soc.*, **29**(9), 67 (1992).
13. S. Tazuke, *Sen-i Gakkaishi*, **35**, 61 (1979).
14. I. Ishigaki, T. Sugo and S. Machi, *J. Appl. Poly. Sci.*, **27**, 1033 (1982).
15. G. H. Hsiue and W. K. Huang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 1119 (1986).
16. N. Geacintov, V. Stannett and E. W. Abrahamson, *Macromol. Chem.*, **36**, 52 (1960).