

Redox계에 의한 MAA Graft 속도에 관한 연구

배도규 · 김종호*

경북대학교 천연섬유학과, *상주산업대학교 섬유공학과

The Study on the Grafting Rate of MAA onto Silk Fiber by Redox System

Do Gyu Bae and Jong Ho Kim*

Department of Natural Fiber Science, Kyungpook National Univ., Taegu 702-701, Korea
*Department of Textile Engineering, Sangju National Polytechnic Univ., Sangju 742-170, Korea

ABSTRACT

The MAA graftings in silk fiber were done by redox system for the purpose of investigating the effect of ferrous sulfate additive on the grafting rate and graft ratio in various conditions. The graft ratio was higher in redox graft system than in peroxide graft system and the graft ratio in redox graft system was also higher depending on decrease of ferrous sulfate additive. The saturation graft ratio obtained by empirical equation, $\log X=K/t$, was increasing depending on the increase of ferrous sulfate additive. Initial grafting rate was increased but the latter grafting rate was decreased in redox graft system. The effects of liquor ratio(L.R.) on the graft ratio in redox graft system, were higher in high L.R. than in low L.R..

Key word : Silk, Redox graft, Grafting rate

서 론

현재 그래프트 가공은 견섬유의 가공분야에 있어서 증량의 목적 뿐 아니라 개질의 효과가 우수함 등으로 인해 매우 중요한 위치를 점하고 있다. 견섬유의 그래프트 가공에 사용되는 monomer로서 실용화가 된 것을 살펴보면 styrene(石黑, 1980), MMA(methyl-methacrylate)(Arai *et al.*, 1968), HEMA(2-hydroxymethyl-methacrylate)(塚田, 1984) 등이 있고 지금은 MAA(methacrylamide)(塚田, 1984)가 주로 사용되고 있으며 그 효과도 탁월한 것으로 알려지고 있다.

MAA 그래프트 방식은 주로 소욕비 충전식으로 사용되고 있는데, 가공방식이 소욕비이기 때문에 그래프트의 불균일을 초래하기 쉽고 이에 따른 염색이 고르지 못한 것 등이 단점으로 지적되고 있다. 또한 이 가공방식은 소욕비 뿐만 아니라 원포에 대한 가공기의 문제 아울러 가공방법의 개발에 어려움이 있음을

알 수 있다. 따라서 견사에 대한 균일한 그래프트 가공과 원포에 대한 그래프트 가공방법의 연구, 개발은 매우 중요하다고 할 수 있다. 이러한 개발의 한가지 방향으로서 욕비를 크게해주는 방법을 고려할 수 있지만, 욕비를 크게 해주면 그래프트 효율이 급격히 감소하여, 경제적 측면에서 문제가 되고 있다. 따라서, 욕비를 증가시켜도 그래프트 효율이 감소하지 않거나, 그 감소를 약화시킬 수 있는 방법이 연구되어야 할 것으로 고려된다. 이러한 방법의 한가지로서 redox 중합을 고려할 수 있다. 일반적으로 redox 중합은 중합속도를 증가시켜주는 것으로 알려져 있어(申, 1973), 본 실험에서는 redox 중합을 견섬유의 MAA 그래프트 중합에 응용 가능한지를 시험하여 그 결과를 얻었기에 보고하는 바이다.

재료 및 방법

1. 재 료

견사(21중 2합)

Ferrous sulfate(시약 특급)

MAA(Methacrylamide)(시약특급)

KPS(Potassium persulfate)(시약특급)

Sodium acetate(시약특급)

Acetic acid(시약특급)

Sodium carbonate(시약특급)

2. 방 법

1) 견사의 정련

15% 마르세이유 비누, 10% Sodium carbonate 로 95°C에서 1시간 정련했다. 이 때의 연감율은 24%이었다.

2) Ferrous sulfate첨가에 따른 그라프트 속도.

다음과 같은 조건에서 그라프트 시간 20,40,60,90, 120,150,180분으로 하여 그라프트 속도를 측정하였다.

Monomer : 50% o.w.f.

KPS : 2% o.w.f.

pH : 3.5(0.01M Sodium acetate buffer)

L.R. = 1:50

Temp. : 70°C

Ferrous sulfate additive(%) : 0, 5, 15, 30

3) 욱비에 따른 그라프트 속도

다음과 같은 조건에서 그라프트 시간 20,40,60,90, 120,150,180분으로 하여 그라프트 속도를 측정하였다.

Monomer : 50% o.w.f.

KPS : 2% o.w.f.

pH : 3.5(0.01M Sodium acetate buffer)

Temp. : 70°C

Ferrous sulfate additive(%) : 0, 5

L.R. = 1:20, 1:50, 1:80

4) 승온에 따른 그라프트 율.

다음과 같은 조건에서 그라프트를 실시하고 그라프트율을 구하였다.

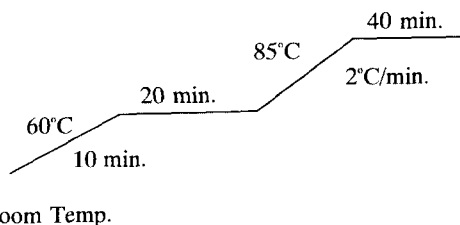
Monomer : 50% o.w.f.

KPS : 2% o.w.f.

pH : 3.5(0.01M Sodium acetate buffer)

Ferrous sulfate additive(%) : 0, 5

L.R. = 1:15, 1:20, 1:50, 1:80, 1:100



5) 그라프트율 측정

그라프트 후 비누액으로 Soaping한 후 다음의 식으로 그라프트율을 구하였다.

그라프트율

$$= \frac{\text{그라프트 후 무게} - \text{그라프트 전 무게} \times 100(\%)}{\text{그라프트 전 무게}}$$

결과 및 고찰

산화-환원 반응은 중합반응을 개시할 수 있는 라디칼을 생성할 수 있고, 이러한 방법에 의한 개시를 redox initiation 이라 하고 Redox계를 이용하여 중합반응을 진행시키는 것을 redox polymerization이라 한다. 일반적인 radical 중합반응에 비해 redox polymerization이 가질 수 있는 장점으로서, 상대적으로 낮은 온도에서 radical 생성속도를 증가시킬 수 있을 뿐만 아니라 중합속도를 증가시킨다는 것이다. 과황산염과 철염으로 이루어진 redox계에 있어서의 개시를 살펴보면 다음과 같다.

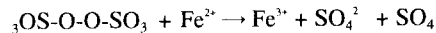


Fig. 1은 Ferrous sulfate를 촉매로 사용한 redox계

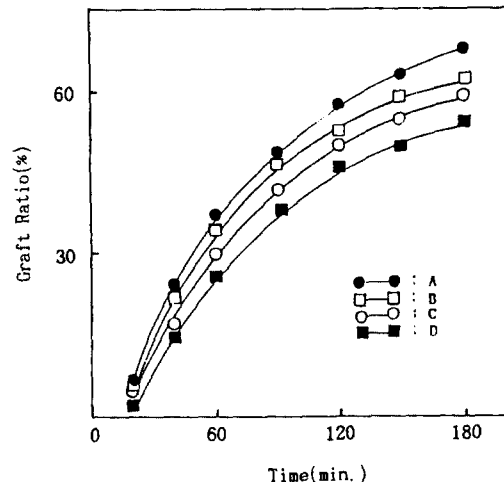


Fig. 1. The grafting rate at redox polymerization depending on the ferrous sulfate additive.

Monomer; 50% o.w.f. KPS; 2% o.w.f. L.R.=1:50

pH=3.5 Grafting temperature

Grafting temperature; 70°C

A : Ferrous sulfate 5% o.w. initiator additive

B : Ferrous sulfate 15% o.w. initiator additive

C : Ferrous sulfate 30% o.w. initiator additive

D : Ferrous sulfate non-additive.

graft중합 실험으로서 중합 시간에 따른 graft 중합의 정도를 나타낸 것이다. 촉매량의 증가에 따라 graft율은 graft 중합시간과 더불어 따라 점감적으로 증가함을 나타내고 있다. Ferrous sulfate를 첨가한 redox계 graft중합과 일반 graft중합을 비교해보면, Ferrous sulfate를 첨가한 redox계에 있어서의 graft율이 훨씬 큼을 알 수 있다. Ferrous sulfate 첨가량에 따른 graft율을 보면, Ferrous sulfate가 많이 첨가될수록 graft율이 감소됨을 알 수 있다. 이는 graft반응시에 소량의 redox계 촉매를 첨가함으로써도 graft 효율을 증가시킬 수 있음을 나타내준다. 일반적으로 redox계 중합에 있어서는, 환원제가 중합개시에 있어서 방해가 되는 산소를 제거하는 역할을 한다고 알려져 있다. 따라서 유도기간이 단축될 수 있을 것이다. Ferrous sulfate가 첨가된 구의 중합초기 그래프틀이 월등히 높은 것은, 환원제가 산소를 제거해서 유도기간을 단축시켰기 때문이라고 고려된다.

Graft 시간 40분 이후에 있어서, graft율의 $\log X$ 와 graft중합시간의 역수($1/t$)와의 관계를 Fig. 2에 나타냈다. 주어진 온도에서 그래프트 시간과 그래프트율 간에는 식1과 같은 관계가 보고되고 있지만(CERESA, 1973), 본 실험에서는 그림에서 보는 바와같이 $\log X$ 와 $1/t$ 의 관계는 직선적으로 나타남을 실험적으로 알 수 있어 다음과 같은 수정 실험식 2가 잘 적용된다.

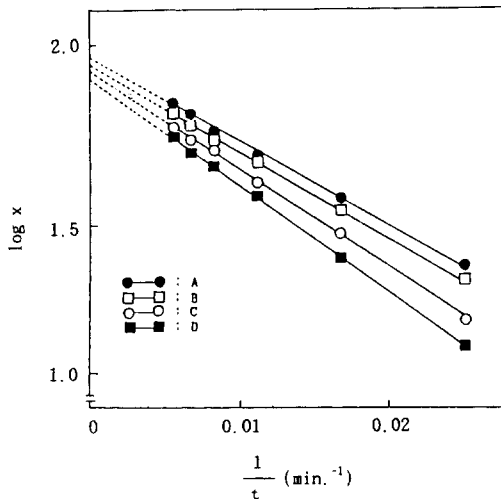


Fig. 2. The plots of $\log X$ vs. $1/t$.

X : Grafting efficiency(%)

t : Grafting time

A : Ferrous sulfate 5% o.w.initiator additive

B : Ferrous sulfate 15% o.w.initiator additive

C : Ferrous sulfate 30% o.w.initiator additive

D : Ferrous sulfate non-additive.

Table 1. The saturation value of graft ratio depending on Ferrous sulfate additive.

Amount of Ferrous sulfate additive(o.w.initiator)	0	5	15	30
Saturation value of graft ratio(%)	79.4	91.2	87.1	83.2

$$\log S/(S-x) = Kt \quad \text{eq(1)}$$

S : 포화 그래프트율

t : 그래프트 시간

K : 상수

$$\log x = K/t + S \quad \text{eq(2)}$$

직선상에서 $\log X$ 축의 절편은 직선상에서 외삽으로 구할 수 있으며, 이 값은 각 graft반응에서 graft율의 포화치(S)에 해당된다고 할 수 있다. 이러한 방법으로 구한 각 조건에서의 포화치 값을 표 1에 나타냈다.

표 1에서 보는 바와 같이 Ferrous sulfate가 첨가된 redox계 graft반응에 있어서의 포화치가 Ferrous sulfate가 전혀 첨가되지 않은 graft 반응에 비해 훨씬 큰 값의 포화치를 나타내 주고 있다. 그러나, Ferrous sulfate 첨가량이 많을수록 포화치가 감소됨을 알 수 있다.

한편, 실험식 2를 미분하면 다음과 같은 실험식 3이 얻어진다.

$$dx/dt = -K x/t^2 \quad \text{eq(3)}$$

식 (3)에서 dx/dt 는 graft 속도에 해당된다고 할 수 있다. 즉, graft속도는 $-K$ 가 클수록 크게 됨을 알 수 있다. $-K$ 는 Fig. 2의 기울기로 부터 구할 수 있으며 이렇게 구한 값을 표 2에 나타냈다.

표 2에서 $-K$ 값을 비교해보면, ferrous sulfate가 첨가되지 않은 graft반응에서 가장 작은 것으로 나타났고, ferrous sulfate 첨가량이 많을 수록 graft 속도가 커짐을 알 수 있다. 이러한 결과는 graft율과 포화치의 결과와는 상반된 것으로서, graft 시간 초기와 중·후기가 다른다는 것을 시사해준다. 즉, ferrous sulfate 첨가는 graft초기의 graft속도를 현저하게 증가시키는 것으로 고려되며, 또한 ferrous sulfate 첨가량이 적을수록 그 경향은 크다고 고려된다. 그러나 graft 중·후기는

Table 2. The " $-K$ " value depending on Ferrous sulfate additive.

Amount of Ferrous sulfate additive(o.w.initiator)	0	5	15	30
" $-K$ " values(min).	79.4	91.2	87.1	83.2

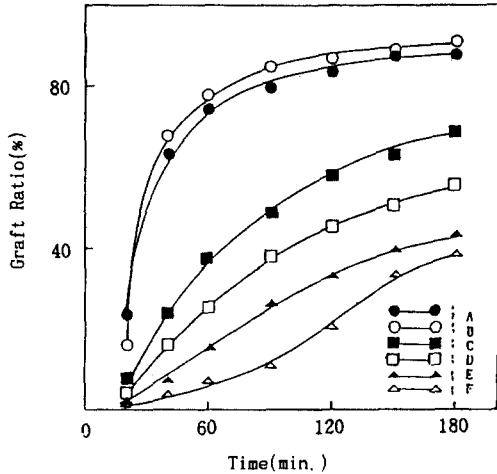


Fig. 3. The grafting rate at redox polymerization depending on the liquor ratio.
 Monomer; 50% o.w.f. KPS; 2% o.w.f. pH=3.5
 Grafting temperature; 70°C
 Ferrous sulfate 5% o.w.f. initiator additive
 A : Ferrous sulfate additive, L.R.=1:20
 B : Ferrous sulfate non-additive, L.R.=1:20
 C : Ferrous sulfate additive, L.R.=1:50
 D : Ferrous sulfate non-additive, L.R.=1:50
 E : Ferrous sulfate additive, L.R.=1:80
 F : Ferrous sulfate non-additive, L.R.=1:80

오히려 감소되는 결과를 나타내준다.

Fig. 3은 욱비에 따른 graft율을 나타낸 것으로서 저욱비(1:20)일 때는, graft 반응시간의 경과에 따라 ferrous sulfate 무첨가가 더 높은 graft율을 나타내고 있다. 그러나 고욱비(1:50, 1:80)로 갈수록 ferrous sulfate 첨가가 높은 graft율을 나타내고 있다. 이는 고욱비 일수록 ferrous sulfate 첨가가 graft효율에 미치는 영향이 큰 것을 시사해준다.

마찬가지로 Fig. 4도 위와 같은 방법으로 log X와 1/t간의 관계를 나타낸 결과로서 욱비가 클수록 "-K"의 값이 크게나고 있다. 이는 욱비가 클수록 graft율이 graft시간에 의존성이 큼을 나타내준다. 이러한 결과는 redox계 촉매를 첨가시킴으로서 graft시간을 제어하는데 효과를 얻을 수 있음을 시사해준다.

Table 3. The saturation value of graft ratio depending on L.R.

Liquor ratio	1 : 2		1 : 50		1 : 80	
	Non	Add	Non	Add	Non	Add
Saturation value of graft ratio(%)	97.7	95.5	79.4	91.2	66.8	72.4

Non; Ferrous sulfate non-additive
 Add; Ferrous sulfate additive

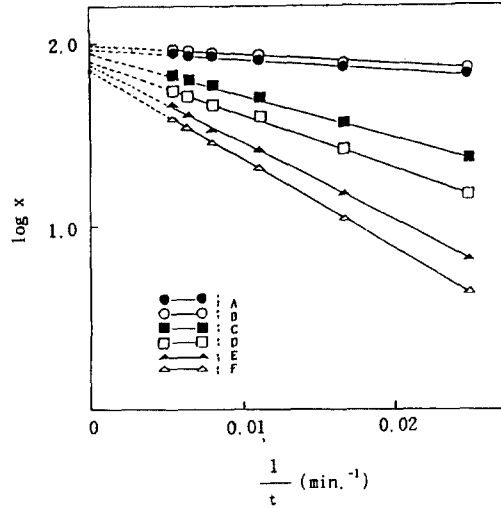


Fig. 4. The plots of log X vs. 1/t.
 X: Grafting efficiency(%), t: Grafting time
 A : Ferrous sulfate additive, L.R.=1:20
 B : Ferrous sulfate non-additive, L.R.=1:20
 C : Ferrous sulfate additive, L.R.=1:50
 D : Ferrous sulfate non-additive, L.R.=1:50
 E : Ferrous sulfate additive, L.R.=1:80
 F : Ferrous sulfate non-additive, L.R.=1:80

표 3,4는 표 1,2와 같은 방법으로 포화치와 속도 상수(-K)를 얻은 것으로서, 욱비가 클수록 포화치가 작아지는 결과를 나타낸다. 이러한 결과는 MAA graft에 있어서의 일반적인 경향과 일치하는 것으로 보여지지만, 고욱비일수록 ferrous sulfate 첨가구에서는 상대적으로 무첨가에 비해 높은 포화치를 나타내주고 있다. graft속도에서도 ferrous sulfate 첨가구가 graft 초기에 빠른것으로 나타나고 있다. 이는 ferrous sulfate 첨가가 graft 시간에 상대적으로 덜 영향을 받는다는 것을 시사해준다. 즉, MAA graft에 있어서 가장 문제가 되고 있는, graft율의 욱비 의존성을 어느 정도 제어할 수 있는 가능성을 제시하고 있다고 할 수 있다.

Fig. 5는 욱비별로, 실제 사용되고 있는 그래프트 처리방식으로 처리하여 구한 graft율을 나타낸 것이다. 욱비가 커질수록 graft율은 ferrous sulfate 첨가, 무첨가

Table 4. The "-K" value depending on L.R.

Liquor ratio	1 : 20		1 : 50		1 : 80	
	Non	Add	Non	Add	Non	Add
"-K" values	9.9	9.9	36.5	21.6	70.3	61.3

Non; Ferrous sulfate non-additive
 Add; Ferrous sulfate additive

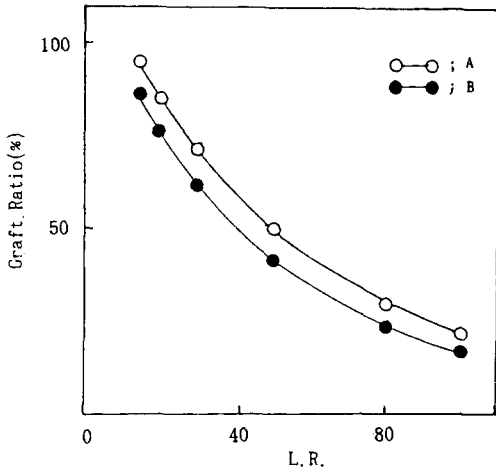


Fig. 5. The effects of L.R. on the graft efficiency.
A : Ferrous sulfate 5% additive
B : Ferrous sulfate non-additive

공히 감소하였다. 그러나, ferrous sulfate 첨가구가 보다 높은 graft율을 나타내고 있다. 따라서 redox계 graft 중합이 보다 효율적이라는 것을 알 수 있다.

적 요

Redox계 중합반응을, 견섬유의 MAA graft 반응에 응용한 시험 결과를 다음과 같이 요약한다.

1. Redox계 graft중합이 과산화물계 graft중합보다 graft율이 큼을 알 수 있었다.

2. Redox계 graft중합에 있어서 ferrous sulfate의 첨가량은 적을수록 graft율이 높았다.

3. 실험식 $\log X=K/t$ 로 구한 포화 graft율은 ferrous sulfate 첨가량에 비례해서 증가하였다.

4. Redox계 graft는 초기 graft 속도는 증가시키지만, 후기는 감소시키는 것으로 나타났다.

5. Redox계 graft중합에 있어서 용비가 graft율과 graft속도에 미치는 영향은, 교육비일수록 크게 나타났다.

인용문헌

石黑善夫,小野三枝子(1980)스티렌크"라프트重合絹纖維絲内部における ク"라프트 호리마의分布. 日蠶雜, 49(5): 414-421.

K. Arai, M. Negoshi and T. Okabe(1968) Infrared spectroscopy of graft polymers separated from graft copolymers of wool and silk with methyl-methacrylate. *J. Appl. Polym. Sci.*, 12: 2585-2596.

R.J. CERESA(1973) Block and Graft Copolymerization Vol.1. JOHN WILEY & SONS, London, pp. 209-211.

申炫雨(1973)第二銅鹽と過酸化水素とによる絹絲へのメタクリル酸メチルのク"라프트共重合. 織學誌, 29(3): 106-111.

塚田益裕(1984)2-ヒト"ロキシエチルメタクリレート(HEMA)호리마-および HEMA加工絹絲の構造特性. 日蠶雜, 53(5): 380-386.

塚田益裕,石黑善夫(1984)메타아크릴아미트"클라프트加工絹の構造特性. 日蠶雜, 53(2): 121-126.