

## 각종 합성섬유에의 Glycidyl methacrylate 의 방사선 Graft 중합

洪 錫 柱\* · 沈 貞 璽\*

(접수 73. 1. 29)

## Radiation Graft Polymerization of Glycidyl methacrylate to Various Synthetic Fibers

\*Suck-Ju Hong · \*\*Jyong-Sup Shim

\*Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Kon-Kuk Univ.

\*\*Dept. of Chem. Eng., Seoul National Univ.

### Abstract

Radiation graft polymerization of glycidyl methacrylate(GMA) to various synthetic fibers such as polyester, nylon 6 and polypropylene was carried out by  $\gamma$ -rays to total dose of  $2 \times 10^6$  and  $1 \times 10^7$  r, respectively. Graft polymerization was performed by simultaneous  $\gamma$ -ray irradiation in a polar solvent under atmospheric pressure, and the degree of grafting was checked. Dyeabilities of GMA grafted polyester, polypropylene and nylon 6 were discussed. Mechanical properties of GMA grafted synthetic fibers were examined.

### 1. 緒 論

分子內에 vinyl group 와 epoxy group 를 共有하고 있는 glycidylmethacrylate(GMA)는 反應性高分子合成에 매우 유용한 단량체의 하나이다. 특히 vinyl系 또는 縮合系高分子에서 graft 重合에 의하여 기존 중합체의 改質에 다양한 可能性을 부여하고 있음은 흥미있는 사실이다. Khamis 등은<sup>1)</sup> polyvinyl chloride에 GMA를 radical graft 시켜, 열안정성, 내유성, 가공성등을 향상시켰고, Miller 등은<sup>2)</sup> 羊毛에 GMA를 graft 시켜 光및 열안정성, 酸化劣化에 대한 저항성들을 높인바 있으며,  $\gamma$ -선 照射下에서 teflon에 GMA를 graft 시켜 接着能을 향상시킨 연구에도 있다<sup>3)</sup>. 또는 acrylonitrile 또는 propylene 과 GMA의 共重合에 의한 反應性高分子의 合成<sup>4,5)</sup> 粉末 polypropylene에의 GMA-divinylbenzene 共重合물의 blending에 관한 연구<sup>6)</sup> 등

섬유의 염색성 向上을 위한 노력들이 있다. 그러나 polyester, nylon 6 등의 stem polymer에 직접 GMA를  $\gamma$ -선 照射下에서 graft 시켜 stem polymer의 계질을 도모하고, 이들의 성질을 비교 검토한 연구에는 문헌상의 그 記載가 殆無하다. 따라서 本研究에서는 극성용매중에서 polyester, nylon 6, polypropylene fiber 등에 GMA를  $\gamma$ -선 照射下에서 graft 시킬때 그 반응성, grafted fiber의 염색성, 기계적 성질들을 비교 검토코자 한다. graft 重合은 大氣中에서 同時浸漬照射法을 適用하였다.

### 2. 實 驗

#### 2-1. 試料

Nylon 6 (NRC, Nippon Rayon Co), polyester (Polyethyleneterephthalate, Teijin-Tetron), polypropylene (Polyene-Mitsubishi) 섬유를 ethanol 및 ether 중

에서 각각 1 시간씩 순차로 환류시켜 탈지하고, 또 acetone 으로 추출하여 graft 반응용 stem polymer 로 하였다. GMA 는 전보<sup>8)</sup>에서와 같이 반응직전에 증류하여 사용하였다. THF 는 ferrous sulfate 와 진한 황산의 혼합물로 세척후 증류하여 사용하였다.

## 2-2. graft 重合

$\gamma$ -선선원으로  $9.79 \times 10^4$  r/hr. dose rate 의  $\text{Co}^{60}$  (750 Curie source)를 사용하였다. Pyrex 제 시험관에 30 ml 의 정제 tetrahydrofuran (THF)과 6 g 의 GMA 를 넣어 혼합한후 여기에 정제한 stem polymer 2.5 g 을 넣어서 완전히 浸漬시킨후 마개를 하여  $25^\circ\text{C}$ , 대기중에서 소정시간동안  $\gamma$ -선을 照射하였다.  $\gamma$ -선線源 core 에서 시료관의 중심까지의 거리를 4 cm 로 하여 總線量  $2 \times 10^6$  r 및  $1 \times 10^7$  r 로 각각 照射하고, 여과한후 acetone 및 THF 의 순서로 충분히 抽出 세척하여 상온에서 진공건조하여 stem polymer 의 무게증가로 부터 graft 率을 산출하였다. 한편 GMA 6 g 만을 THF 30 ml 와 섞은 용액에 대하여도 前記 2 가지 總線量의  $\gamma$ -선을 照射한후 acetone-MeOH 로 再沈精製하여, 미분달상의 GMA homopolymer 를 얻어 DMF-HCl 법<sup>9)</sup>으로 epoxy radical 의 함량을 결정하였다. 또한 GMA 6 g 을 30 ml-THF와 섞은 용액에 azobisisobutyronitrile (AIBN) (0.1%)를 가하여 질소치환한 앰플중에서  $25^\circ\text{C}$ , 대기압하에서 radical 重合시켜 (점도가 그 이상 증가하지 않을때까지) acetone-MeOH 로 再沈건조하여, homopolymer 를 얻어 前記와 同一한 方法으로 epoxy radical 의 함량을 결정하였다.

## 2-3. 機械的 性質

2-2의 방법으로 얻은 grafted fiber 의 필라멘트의 인장강도는 yarn strength tester (Scott 社製)를 사용하여 引下速度  $12''/\text{min}$ , Jaw 간격 10 cm 로 하여 측정하였다. 伸度の 측정도 이에 準하였다.

## 2-4. 染色

Grafted fiber 에 대한 염색시험은 다음과 같이 하였다. grafted polypropylene 0.5 g 를 分散染料인 Cibacet Orange 2R 의 10 % 수용액에 浸漬시키고 30 분간 끓일후, 0.1%  $\text{-Na}_2\text{CO}_3$  수용액내에서 (0.5%-monogen 포함) 다 시 끓여서 soaping, 세척, 진공건조하였다. 다른 시료에 대하여도 동일한 방법으로 염색하였다.

# 3. 實驗結果 및 考察

## 3-1. graft 重合

GMA 를, AIBN 를 開始劑로 하여 radical 重合시킨

GMA homopolymer 중의 epoxy radical 의 함량은 10.9 %였다. 그런데 대기중  $25^\circ\text{C}$  에서  $1 \times 10^7$  r 의 총선량으로  $\gamma$ -선을 照射하여 얻은 GMA homopolymer 중의 epoxy radical 의 함량은 8.11%,  $2 \times 10^6$  r 때는 9.6 %였다. 이 결과에서 보면 대기중에서 高線量의  $\gamma$ -선을 照射하여도 epoxy radical 의 붕괴는 그다지 크지 않다는 것을 알수 있다. 따라서 GMA 를  $\gamma$ -선照射·graft monomer 로 사용하여도 grafted fiber 중에는 相當量의 epoxy radical 이 남아 있다는 것이 확인 되었으므로 實驗 2-2에서와 같이 大氣中에서 同時浸漬照射法을 適用하였다. graft 結果를 종합하면 표-1과 같다.

Table 1. Graft polymerization of GMA to various synthetic fibers by  $\gamma$ -ray irradiation at  $25^\circ\text{C}$ .)

| Total dose (r)                       | $2 \times 10^6$ |      |      | $1 \times 10^7$ |      |      |
|--------------------------------------|-----------------|------|------|-----------------|------|------|
| Run No <sup>b)</sup>                 | F1-1            | F2-1 | F3-1 | F1-2            | F2-2 | F3-2 |
| Degree of grafting (%) <sup>c)</sup> | 36.4            | 1.0  | 87.3 | 9.7             | 0.8  | 59.0 |

a) Solvent: THF.

b) Run No: F1 series=polyester, F2 series=nylon 6, F3 series=polypropylene.

c) Degree of grafting (%) =  $\frac{\text{weight of grafted GMA}}{\text{weight of fiber sample}} \times 100$

표-1에서와 같이 nylon 6 以外の fiber 는 低線量의 경우가 高線量때 보다 graft 率이 높다. 이와 같은 現象은 大氣中에서 照射線量이 커짐에 따라 GMA 분자중의 2 重結合이 공기에 의하여 산화를 일으키고<sup>3)</sup>, 한편으로는 GMA homopolymer 의 생성이 많아지는 것에 兪한다. 大氣中에서 이와 같은 現象은 진공중에서  $\gamma$ -ray 前照射法으로 GMA 를 polypropylene 에 graft 시켰을 때는 線量이 많아짐에 따라 graft 率이 증가하고 GMA 의 homopolymer 의 生成이 적었다는<sup>9)</sup> 사실로 뒷받침된다. graft 率의 순서는 polypropylene > polyester > nylon 6 이다. Graft 重合은 polypropylene 처럼 stem polymer 중의 비교적 flexible 한 사슬의 非晶質部分에 容易하게 일으킬 수 있다는 점을 고려할때, polypropylene 에의 graft 率이 크고 nylon 6 의 경우는 극히 낮다는 것을 이해할 수 있다. 그리고 한편 本實驗에서는 nylon-6 의 경우 部分的으로는 graft 의 active site 의 濃도가 매우 낮게 되어 적은 graft 率을 초래한다고 생각할 수도 있다.

## 3-2. 機械的 性質

Grafted fiber 의 인장강도 및 신도의 측정結果는 다음 표-2와 같다.

Table 2. Mechanical properties of grafted fibers.

| Run No.             | F1 <sup>a)</sup> | F1-1  | F1-2  | F2 <sup>a)</sup> | F2-1  | F2-2  | F3 <sup>a)</sup> | F3-1  | F3-2  |
|---------------------|------------------|-------|-------|------------------|-------|-------|------------------|-------|-------|
| Tensile strength(g) | 79.30            | 74.60 | 68.80 | 75.00            | 73.00 | 75.00 | 25.70            | 15.30 | 17.00 |
| Elongation(%)       | 13.80            | 6.00  | 15.90 | 14.40            | 9.10  | 20.80 | 5.00             | 5.80  | 4.90  |

a) Blank Sample; Non-irradiated fiber.

표-2에서 알수 있는바와 같이 F2 series 이외의 grafted fiber 들의 인장강도는  $\gamma$ -선의 照射量이 크짐에 따라 低下하였다. Nylon 6를 stem polymer 로 하는 F2 series 에 있어서는 線量, graft 率에 따르는 인장강도의 변화는 극히 적다고 볼 수 있다. 이와 같은 現象은  $\gamma$ -ray 照射에 依한 polymer chain 의 劣化가 比較的 적고 또 nylon 6에의 graft 量이 극히 적기때문에 분자내에 分散되는 stress 의 변화 역시 극히 적게 되는 것에 연유한다고 생각된다. 그러나 polypropylene 의 경우를 보면 graft 率이 큰 F3-1의 인장강도는 현저하게 低下되었다. 이러한 現象은 다음과 같이 설명된다. 즉, graft 量이 많을때는 stem polymer 와 GMA 간의 graft 接點이 그 만큼 많아져서 분자사슬이 剛直하게 되므로 힘의 분산은 자연적으로 힘들게 될 것이 期待된다. 따라서 분자사슬의 切斷이 容易하게 되고, 또 放射效果에 依한 polymer 의 劣化 또는 分子配向의 randomness 가 相對的으로 증가하기 때문에 기계적 강도는 低下된다고 생각된다. 신도의 측정결과를 보면 F3 series 에서는 현저한 변화는 거의 없다. 그러나 F2, F1 series 에서는  $\gamma$ -선의 線量이 증가함에 따라 신도는 急激히 커졌다. 이러한 사실은  $\gamma$ -선 照射에 의하여 分子配向의 randomness 가 커져서 신도가 늘어난 것에 연유한다고 생각된다.

### 3-3. 染色性

Polyester, nylon 6, polypropylene 은 합성섬유로서 널리 사용되고 있으나, 이중에서도 polypropylene 은 기계적성질이 우수함에도 不抱하고 일반적으로 염색성이 不良하다고 알려져 있다. 實驗 2-4에서 기술한 바와 같이 carrier 를 使用하지 않아도 쉽게 染色反應이 일어났다. 다음 표-3은 各種염료에 대한 염색결과를 종합한 것이다.

염색시험에 사용한 염료들은 분자중에 amino 또는 phenolic hydroxyl group 를 가지므로 grafted fiber 중의 epoxy radical 와 반응하여 견고한 화학결합을 이루어 染色되는 것이다<sup>4)</sup>. 표-3에서와 같이 염색결과는 모두 所期의 色相을 나타냈다. Polyester 의 경우 직접염료 및 염기성염료에 대하여서 뿐만 아니라 산성염료에

Table 3. Dyeability of grafted fibers\*

| Sample        | Dispersed dye | Acidic dye | Basic dye | Direct dye | Light fastness |
|---------------|---------------|------------|-----------|------------|----------------|
| Polyester     | —             | ○          | ○         | ○          | —              |
| Nylon 6       | —             | —          | —         | ○          | —              |
| Polypropylene | ④ ○<br>⑤ ○    | —          | —         | —          | 3              |

※ ○ : Desired colore was developed Excellent dyeability.

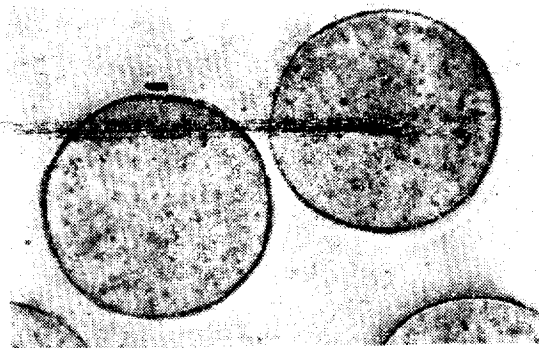
Dispersed dye; ④ Fenacet Fast Pink RF[G].

⑤ Cibacet Orange 2R.

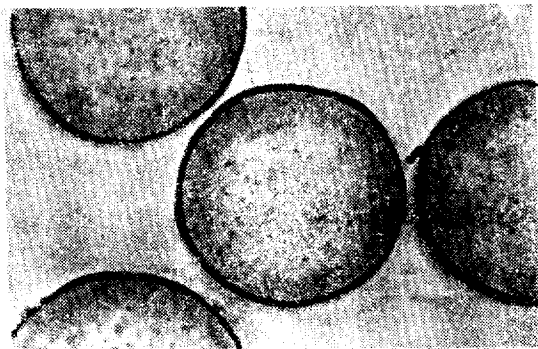
Acidic dye; Appolo Nylon Fast G.

Basic dye; Astrazone Violet 3PEX.

Direct dye; Direct Blue 2B.



(A)



(B)

Fig. 1 Cross section of dyed grafted fiber.

(A) F1-1, (B) F3-1.

대하여도 염색이 가능하였다. 染色性이 不良한 polypropylene 의 경우 carrier 없이도 分散染料에 의하여 극히 우수한 염착성을 나타냈고, F3-1의 경우 fade tester (Toyorika Co 製)에 의한 light fastness 는 3 이고 일광견로로가 良好하였다.

그림 1은 F1-1에 Direct Blue 2B, F3-1에 Cibacet Orange 2R을 각각 염색했을때 염착된 필라멘트 斷面을 현미경으로 관찰한 사진이다(배율 1000배). 斷面 관찰용 시료는 염색된 섬유필라멘트 4~5本을 包埋劑(Epon 812)에 embedding 하여 capsule로 경화성형하고, 1/10 mm 두께로 capsule의 단편을 절단하여 slide glass上에 Canadian balsam로 附着시켜 作成하였다. 그림 1에서 보는 바와 같이 염색된 斷面の 圓柱는 cloudy하게 되어 염착되지 않는 部分과 區分되어 있다. 이러한 현상은 graft 반응이 필라멘트 표면에 균일하게 이루어져서 여기에 염료가 골고루 염착되었음을 나타내고 있다. 염착면적을 비교하여 보면 polypropylene의 경우가 크크로 染色은 graft 率과 相關關係에 있다는 것을 쉽게 알 수 있다.

끝으로 이 연구를 이룩하는데 협조하여 주신 원자력 연구소의 변형적연구관님에게 깊은 사의를 표합니다.

## 引用 文 獻

- 1) J. T. Khamis, A. Ravve; *J. polymer Sci.*, **61**, 185 (1962).
- 2) A. Miller, R. E. Whitfield; *Text Res. J.*, **31**, 451 (1961).
- 3) T. Tomioka, K. Manaka; *J. Appl. polymer Sci.*, **9**, 3635 (1965).
- 4) Y. Iwakura; *Makromol. Chem.*, **46**, 570 (1961).
- 5) Y. Iwakura; *ibid.*, **86**, 73 (1965).
- 6) Y. Mizutani; *Bull. Chem. Soc., Japan*, **40**, 1519 (1967).
- 7) Japanese patent, 38-20960.
- 8) S. J. Hong.; *J. Korean Chem. Soc.*, **15**, 284 (1971).
- 9) K. Takede, Y. Iwakura et al; *Bull Chem. Soc., Japan* **38**, 1349 (1965).