

〈研究論文(學術)〉

전자빔 가속기를 이용한 폴리프로필렌섬유의 개질(II) - 전자빔의 흡수선량 및 중합조건이 그라프트 공중합에 미치는 영향 -

¹김홍제·N.I. Shtanko*·임용진**·이기풍

한국염색기술연구소
Institute of Physical Chemistry RAS*
경북대학교 염색공학과**
(2003. 3. 22. 접수/2003. 4. 16. 채택)

Electron Beam -Induced Graft Polymerization of Acrylic Acid on Polypropylene Nonwoven Fabrics(II)

¹Hong Je Kim, N.I. Shtanko*, Yong Jin Lim**, and Ki Poong Lee

Korea Dyeing Technology Center, 404-7, Pyongridong, Seogu, Taegu, Korea
Institute of Physical Chemistry RAS, Leninskii pr.31, 117915 Moscow, Russia*
Department of Dyeing and Finishing, College of Engineering Kyungpook National University, Taegu, Korea**
(Received March 22, 2003/Accepted April 16, 2003)

Abstract—Polypropylene nonwoven fabrics were grafted with acrylic acid by a preirradiation method by using electron beam accelerator. The effect of irradiation dose, storage time, concentration of acrylic acid, reaction temperature, reaction time and Mohr's salt concentration on the degree of grafting were investigated in detail. The grafted polypropylene nonwoven fabrics were characterized using IR spectroscopy and SEM. The results showed that the degree of grafting increased with increasing absorbed dose and the Mohr's salt in the acrylic acid solution promoted grafting efficiency.

Keywords : Electron beam accelerator, Polypropylene, Absorbed dose, graft polymerization, Mohr's salt.

1. 서 론

섬유의 그라프트 공중합은 공중합을 위한 활성점 도입 방법에 따라 화학개시제 첨가법, 광조사법 그리고 방사선조사에 의한 방법¹⁻³⁾이 사용되고 있으며 이 가운데 방사선 조사를 통한 그라프트 공중합은 고분자의 표면뿐만 아니라 내부까지 균일한 개질이 가능하고 반응 중에 첨가제가 불필요하므로 고순도의 제품을 생산할 수 있는 장점이 있다. 또한 고체 상태나 저온에서 공중합을 위한 활성점 도입이 용이하므로 화학적인 방법으로

개질 할 수 없는 고기능성 고분자 재료의 개질에 있어 매우 효과적인 방법이라 할 수 있다⁴⁾. 특히 방사선원으로 전자선 조사를 통한 그라프트 공중합에 관한 연구는 최근 환경, 합성수지, 수지경화뿐만 아니라 섬유산업 분야에 있어서도 흡습성, 대전방지성, 방염성, 염색성, 향균성 등의 향상을 목적으로 다양한 연구가 진행되고 있다.

전자선 조사를 통한 섬유의 개질은 섬유에 단량체를 침적시킨 후 섬유에 전자선을 조사하여 전자선 조사와 동시에 그라프트 중합을 진행시키는 동시조사법과 공기 중에서 섬유에 전자선을 조사한 후 이를 단량체 용액에 침지 하여 중합을 진행시키는 전조사법이 행해지고 있다. 전자선 조사를

¹Corresponding author. Tel. : +82-53-350-3856; Fax.: +82-53-350-3888 ; e-mail : dockim@dyetec.or.kr

공기 중에서 행하면 전자선 조사와 동시에 섬유상에 형성된 라디칼은 공기중의 산소와 반응하여 peroxide기가 형성되게 되며 이 peroxide 기를 기점으로 그래프트 반응이 진행되게 된다⁵⁻⁷.

일반적으로 폴리프로필렌 섬유는 우수한 기계적 성질을 가지고 있으나 염료와 결합할 수 있는 염착좌석을 가지고 있지 못하여 염색성 결여라는 단점을 가지고 있으며 또한 대표적인 소수성 섬유로 인하여 그 사용 및 용도가 제한 받고 있다. 따라서 폴리프로필렌 섬유의 흡습성 및 염색성 향상을 위한 새로운 친수성 작용기의 도입을 목적으로 전자선을 방사선원으로 사용하여 단량체인 아크릴산을 폴리프로필렌 섬유에 그래프트 시키는 연구를 실시하였다. 이때 조사되는 전자선의 흡수선량 증가에 따라 폴리프로필렌 섬유에 도입되는 그래프팅 활성점 또한 증가할 것으로 예측되는데 따라서 전자선의 흡수선량 증가에 따른 그래프팅율을 먼저 살펴보았으며 중합온도 및 중합시간 등 중합 조건에 따른 그래프팅효율도 함께 살펴보았다. 그래프팅 공중합이 진행되는 동안 그래프팅 공중합체와 함께 단일 중합체 또한 발생하게 되는데 이는 라디칼의 연쇄 이동 또는 peroxide 기의 분해로 생성된 hydroxy 라디칼이 단일중합과정의 개시제로 작용하기 때문이라 할 수 있다⁵⁻⁷. 이는 적당한 금속염^{6,7}을 첨가함으로써 단일중합체의 생성을 상당량 줄일 수 있다고 알려져 있으며 따라서 금속염으로 Mohr's salt(Ferrous ammonium sulfate 6-hydrate)을 첨가하여 금속염 첨가에 따른 단일중합체의 생성 억제 및 그래프팅 효율에 관하여 살펴보았다.

2. 실 험

2.1 시료 및 시약

본 실험에 사용한 폴리프로필렌 부직포는 (주)도레이-새한에서 생산된 중량 120g/m², 평균두께 0.52mm의 폴리프로필렌 부직포를 사용하였다. 단량체 아크릴산(Acrylic acid)(일본 Junsei Chemical Co. LTD)은 별도의 정제과정 없이 사용하였으며 중합시 중합 금지제로 사용한 Mohr's salt(FeSO₄(NH₄)₂SO₄ · 6H₂O, Merck Co.)는 1급 시약을 사용하였다.

2.2 전자선 조사

본 실험에 사용한 전자선가속기는 삼성중공업에

서 생산된 최대 에너지 1MeV의 전자선 가속기를 사용하였으며 시료는 산화방지제를 포함하고 있는 원시료를 사용하여 공기 중에서 선량을 18.1kGy/sec에서 컨베이어를 7.5m/min의 속도로 일정하게 이동시키며 전자선을 조사하였다. 이때 시료에 전자선을 반복 조사하여 총 흡수선량을 조절하였다.

2.3 그래프트 반응

그래프트 반응은 미리 준비한 중합관에 단량체 용액 및 Mohr's salt를 넣은 후 전자선이 조사된 시료를 약 5cm×5cm로 절단하여 이를 반응관 내의 단량체 용액에 넣고 일정시간 질소가스를 흘려 보내주어 반응관 내의 산소를 완전히 제거하였다. 이를 특정 온도로 고정된 항온조에 넣고 일정시간 동안 그래프팅 반응을 실시하였다. 반응이 종료된 후 공중합된 시료는 soxhlet 장치를 사용하여 증류수로 24시간 동안 추출하여 미반응된 단량체 및 생성된 단일중합체를 제거하였으며 그래프팅율은 아래 식을 사용하여 산출하였다.

$$\text{Degree of grafting}(\%) = \frac{W_g - W_0}{W_0} \times 100 \quad (1)$$

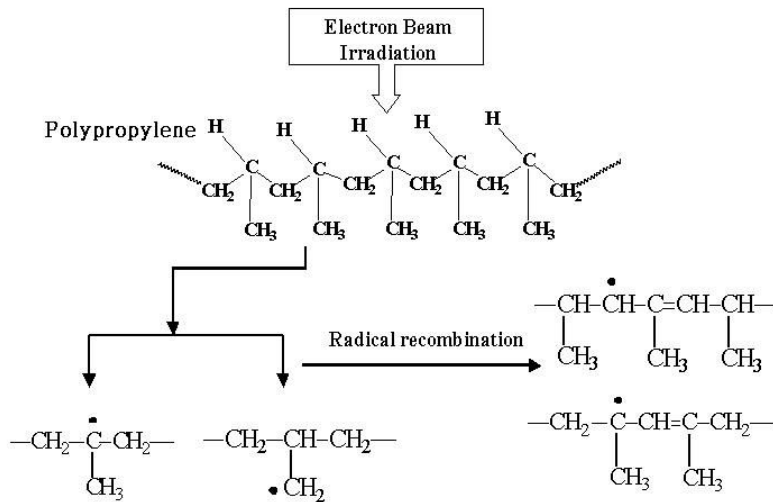
W_g : Weight of grafted PP,
 W_0 : Weight of ungrafted PP

3. 결과 및 고찰

3.1 전자선의 흡수선량에 따른 그래프팅율의 변화

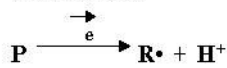
폴리프로필렌섬유에 전자선을 조사할 경우 폴리프로필렌 섬유는 특정 부분의 수소원자가 떨어져 나가며 Scheme 1과 같은 알킬 형태의 라디칼과 아릴 형태의 라디칼이 생성된다⁸. D. O. Geymer는 ESR(Electron Spin Resonance) 측정 결과를 통하여 이들 라디칼의 안정성과 반응성에 대해 보고한 바 있으며 연구결과에 의하면 안정성은 아릴 라디칼이 알킬 라디칼에 비하여 상대적으로 크며 그래프팅 반응의 참여는 알킬 라디칼의 기여가 아릴 라디칼에 비하여 상대적으로 크다고 할 수 있다⁹. 이들 라디칼은 공기중의 산소와 반응하여 peroxide기와 hydroperoxide기 형태로 전환되며 공기 중에서의 전자선 조사, 즉 전조사법에 의한 그래프팅 공중합은 이 peroxide기와 hydroperoxide기의 열분해로부터 시작, 개시된다⁵⁻⁷.

전조사법에 의한 그래프팅 공중합 메카니즘은 Scheme 2와 같다⁵⁻⁷. 전자선 조사로 인해 형성되



Scheme 1. Radicals formed on electron beam irradiated PP.

1. Initiation



2. Grafting



Scheme 2. Grafting mechanism for preirradiation method.

는 라디칼은 peroxide 기로 전환되며 이를 단량체와 함께 열을 가하게 되면 peroxide 기는 peroxy 라디칼로 전환되며 이 peroxy 라디칼이 단량체와 반응하여 그라프트 공중합이 진행되게 된다. 이때 peroxide 기의 분해 시 생성되는 OH· 라디칼에 의하여 그라프트 공중합 이외에 부반응으로 상당량의 단일 중합체가 생성되게 되는데 이의 발생을 억제시키며 효과적인 그라프트율을 조절하는 것이 매우 중요하다고 할 수 있다.

Fig. 1은 전자선의 흡수선량 증가에 따른 그라프

트율의 변화를 나타낸 것으로 조사되는 전자선의 흡수선량이 증가할수록 섬유상에 생성되는 활성점 또한 증가 할 것으로 예측된다. 따라서 전자선의 흡수선량 증가에 따른 그라프트율의 변화를 먼저 살펴보았다. 본 실험은 아크릴산 농도 20vol%, Mohr's salt 1×10⁻²wt%, 중합온도 및 중합시간을 각각 70℃, 2시간으로 설정한 후 섬유에 조사하는 전자빔의 흡수선량, 즉, Dose 량만을 변화시키며 실시하였다. 그라프트율은 전자선의 흡수선량이 증가함에 따라 직선적으로 증가됨을 알 수 있다. 이

는 중합 시 활성점으로 작용하는 라디칼의 생성 및 peroxide기의 양이 dose량이 증가함에 따라 비례적으로 증가되기 때문이라 할 수 있다.

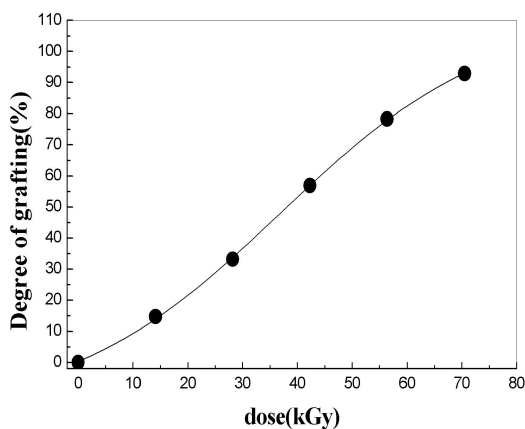


Fig. 1. Effect of absorbed dose on the degree of grafting of polypropylene nonwoven fabrics. (acrylic acid : 20vol.%, Mohr's salt: 1×10^{-2} wt.%, grafting temp. : 70 °C, grafting time : 2hr).

3.2 보관시간에 따른 그래프트율의 변화

전자선의 전조사법에 의한 섬유개질은 전자선 조사로 인해 형성되는 라디칼과 peroxide 기에 의하여 반응이 진행되므로 전자선 조사 후에 공기 중 보관 시간에 따른 이들 활성종의 안정성에 대한 고찰이 필요하다 할 수 있다. 따라서 전자선이 조사된 시료의 보관시간에 따른 그래프트율의 변화를 Fig. 2에서 고찰해 보았다.

Fig. 2와 같이 그래프트율은 전자선 조사 후 약 200시간 이후부터 그래프트율이 서서히 감소되는 경향을 보이고 있는데 이는 반응에 참여하는 그래프트 활성점들이 서서히 소멸되기 때문이라 할 수 있다. 즉, 그래프트 반응은 라디칼 및 peroxide기를 활성점으로 반응이 진행되게 되며 일반적으로 peroxide기는 상온에서 안정적인 활성종임을 고려할 때 반응에 참여하는 라디칼들이 시간이 지남에 따라 점차 소멸되거나 일부가 안정적인 ROOH 또는 ROOR 형태로 전환되기 때문이라 할 수 있다⁶⁾.

3.3 중합조건이 그래프트 공중합에 미치는 영향

3.3.1 중합온도

Fig. 3은 중합온도에 따른 그래프트율의 변화를 시간에 따라 측정한 결과를 보이고 있다. 전조사법에 의한 그래프트 공중합은 섬유표면에 형성된

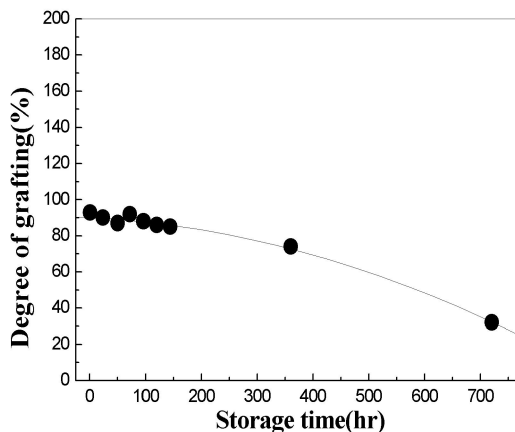


Fig. 2. Effect of storage time at room temperature on the degree of grafting of irradiated polypropylene nonwoven fabrics. (dose : 70.5kGy, acrylic acid : 20vol.%, Mohr's salt: 1×10^{-2} wt.%, grafting temp. : 70 °C, grafting time : 2hr).

peroxide 기가 열에 의해 분해되며 이를 기점으로 그래프트 공중합이 진행되게 된다. 따라서 peroxide 기의 분해에 필요한 온도 즉, 중합온도에 따른 그래프트율의 변화에 대해 고찰해 보았다. 전자선은 70.5kGy의 흡수선량을 갖도록 조사하였으며 중합온도는 각각 40 °C, 50 °C, 70 °C, 80 °C로 변화시키며 그래프트 공중합을 실시하였다.

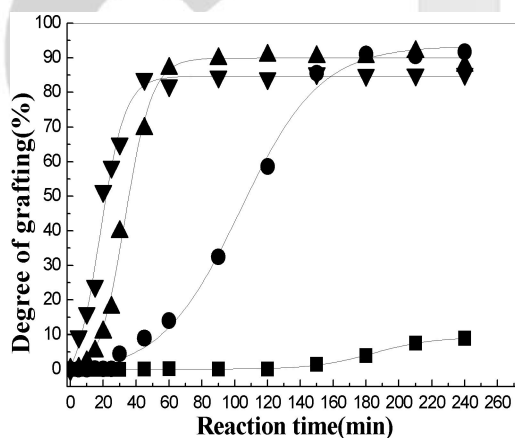


Fig. 3. Effect of grafting time on the degree of grafting of acrylic acid at different grafting temperature. (dose : 70.5 kGy, acrylic acid : 20 vol.%, Mohr's salt : 1×10^{-2} wt.%, grafting temp. : 40 °C(■), 50 °C(●), 70 °C(▲), 80 °C(▼)).

중합온도가 40 °C에서 80 °C로 상승됨에 따라 초기 중합속도는 크게 증가되는 결과를 볼 수 있다.

이는 중합 온도가 상승할수록 peroxide 기의 분해 속도가 증가하여 중합에 참여하는 활성점들의 수가 증가하기 때문인 것으로 해석된다. 중합온도 40℃에서는 중합시간 2시간 이후에도 뚜렷한 그라프트율의 증가는 보이지 않는데 이는 peroxide 기의 분해에 필요한 적정 열에너지의 공급이 부족했기 때문인 것으로 생각되며 따라서 중합온도는 50℃ 이상에서 보다 효과적인 그라프트율을 얻을 수 있을 것으로 판단된다. 또한 적정 중합온도를 설정함으로써 원하는 초기 그라프트율의 조절이 가능할 것으로 생각된다.

3.3.2 단량체 농도

Fig. 4에서는 동일한 전자빔 조사 조건에서 단량체인 아크릴산의 농도에 따른 그라프트율의 변화를 살펴보았다. 중합은 70.5kGy의 전자빔을 조사한 시료를 중합온도 70℃, 중합시간 2시간에서 실시하였다. 중합반응계 내에는 그라프트반응 뿐만 아니라 섬유내에 형성된 라디칼 중 일부가 단량체인 아크릴산으로 전이되면서 상당량의 단일중합 반응도 함께 발생하게 되는데 이는 Mohr's salt와 같은 Fe²⁺ 이온을 포함하는 금속 염을 첨가함으로써 그 발생을 억제시킬 수 있다고 알려져 있다. 따라서 동일한 단량체 농도에서 5×10⁻⁴wt%의 Mohr's salt를 첨가하여 단일중합체 발생 억제제의 유무에 따른 그라프트율의 변화를 살펴보았다. 그라프트율은 아크릴산의 농도가 증가함에 따라 서서히 증가되는 경향을 보이고 있으며 따라서 동일 전자빔 조사 조건에서는 적정 단량체의 농도를 선

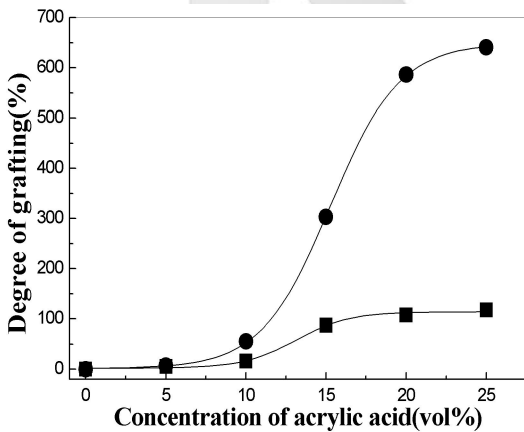


Fig. 4. Effect of acrylic acid concentration on the degree of grafting.(dose : 70.5kGy, grafting temp. : 70℃, grafting time : 2hr. ■ : without Mohr's salt, ● : Mohr's salt conc. 5×10⁻⁴ wt%).

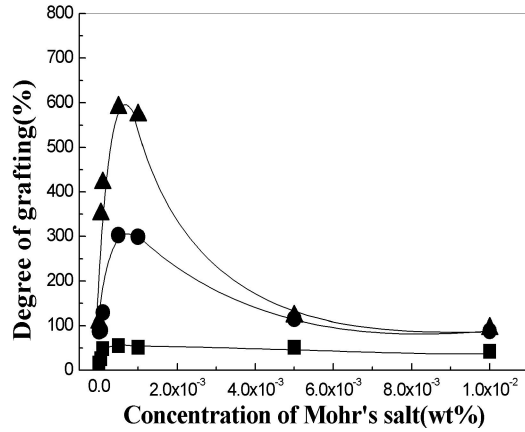


Fig. 5. Effect of Mohr's salt concentration on the degree of grafting.(dose : 70.5kGy, grafting temp. : 70℃, grafting time : 2hr). Concentration of acrylic acid ; 10vol.% (●), 15vol.% (■), 20 vol.% (▲).

정함으로써 원하는 그라프트율의 조절이 가능하게 할 수 있다. 실험결과와 같이 Mohr's salt의 유무에 따라 그라프트율은 동일한 단량체 농도에서도 큰 차이를 보이고 있는데 이는 반응 중에 상당량의 부반응이 발생되며 이의 발생을 억제시켜 줌으로써 동일한 중합 조건에서 보다 효과적인 그라프트 효율을 얻을 수 있음을 나타내고 있다. Mohr's salt는 중합 메카니즘에서 언급한 바와 같이 peroxide 기의 분해로부터 발생한 OH·을 OH⁻이온으로 전환시켜 줌으로써 OH·로부터 발생하는 단일중합체의 발생을 억제시키는 역할을 수행한다고 할 수 있다. 따라서 동일한 중합조건에서 Mohr's salt의 농도에 따른 그라프트율의 변화 즉, Mohr's salt의 농도 의존성에 대한 고찰은 본 연구에 있어서 매우 중요한 부분을 차지한다 할 수 있다.

3.3.3 Mohr's salt 농도

Fig. 5는 동일한 중합조건에서 3가지 다른 농도의 아크릴산 수용액에서 Mohr's salt 농도에 따른 그라프트율의 변화를 나타내고 있다. Fig. 5의 결과와 같이 아크릴산 10vol%, 15vol%, 20vol% 모두에서 Mohr's salt의 농도가 증가함에 따라 그라프트율은 급격히 증가하는 경향을 보이고 있으나 일정농도 이상에서는 오히려 감소되는 결과를 보이고 있다. 이는 단일중합 억제제로 사용되는 Mohr's salt가 일정량 이상에서는 중합반응계 내에서 단일중합 억제제뿐만 아니라 그라프트 공중합 억제제로써도 그 역할을 하기 때문인 것으로 해석된다. 의 분해 시 생성된 OH· 라디칼을 OH⁻이온으로

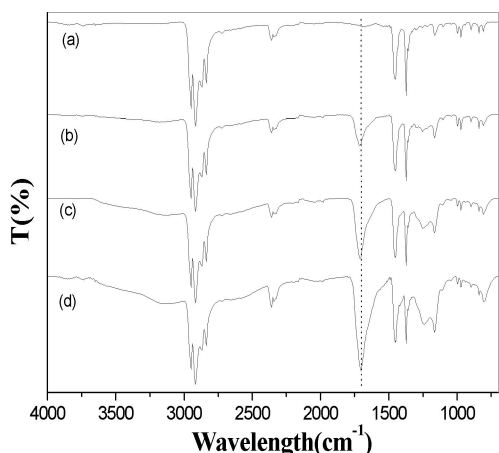


Fig. 6. FT-IR spectroscopy of original & grafted polypropylene nonwoven fabrics. (a) ungrafted PP fabric, (b) degree of grafting : 40%, (c) degree of grafting : 76%, (d) degree of grafting : 90%.

Mohr's salt의 역할은 전술한 바와 같이 peroxide 기 전환시킴으로써 OH· 라디칼로 부터 야기되는 단일중합체의 발생을 억제시킬 수 있다고 알려져 있으나 식(2)⁷⁾와 같이 일정농도 이상에서 OH· 라디칼 뿐만 아니라 그래프트 공중합의 활성점인 O· 라디칼 까지 제거 시켜 그래프트 공중합의 진행을

방해하기 때문인 것으로 생각된다.

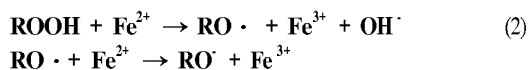


Fig. 6에서는 그래프트된 폴리프로필렌 부직포를 적외선 분광분석기를 사용하여 살펴보았다. (a)는 그래프트 중합을 실시하지 않은 원시료를 나타내고 있으며 (b), (c), (d)는 각각 40%, 76%, 90%로 그래프트된 시료를 나타내고 있다. 전자빔의 전조 사법을 이용하여 폴리프로필렌 부직포에 아크릴산을 도입할 경우 그래프트율이 증가함에 따라 도입되는 아크릴산의 카르보닐(C=O) 그룹이 증가하게 되므로 약 1700cm⁻¹ 근처의 C=O의 특성 피크가 점점 크게 증가하게 됨을 볼 수 있다.

폴리프로필렌 부직포에 아크릴산의 그래프트 중합에 있어 그래프트 반응의 진행 정도에 따른 폴리프로필렌 부직포의 형태학적 변화를 살펴보기 위하여 그래프트 되지 않은 원시료와 그래프트된 시료를 주사전자현미경을 사용하여 약 600배의 배율로 촬영하여 보았다. Fig. 7과 같이 그래프트율이 증가함에 따라 부직포를 구성하고 있는 섬유들의 직경이 현저하게 증가하게 됨을 확인할 수 있으며 그래프트 반응이 섬유 전체에 균일한 형태로 진행되었음을 알 수 있다.

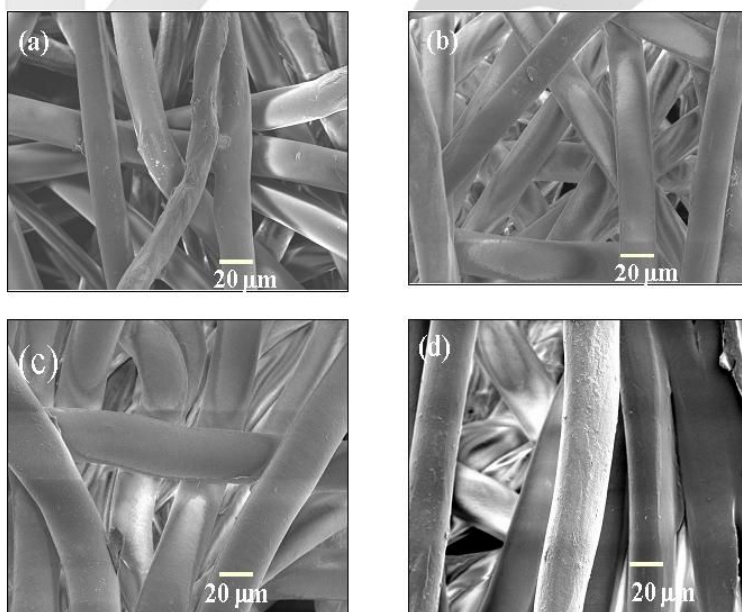


Fig. 7. Scanning electron microscope of polypropylene fabric (a) original PP fabric, (b) degree of grafting : 42%, (c) degree of grafting : 69%, (d) degree of grafting: 86%.

4. 결 론

전자선을 방사선원으로 하여 공기 중에서 폴리프로필렌 섬유에 전자선을 조사한 후 이를 아크릴산 수용액 내에서 그래프트 공중합을 실시하였다. 전자선이 조사된 폴리프로필렌 섬유는 라디칼과 peroxide 기가 생성되며 이를 기점으로 하여 그래프트 공중합이 진행된다. 따라서 본 실험에서는 전자선의 흡수선량 및 중합조건에 따른 그래프트 효율을 고찰하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 전자선 조사시 총 흡수선량은 폴리프로필렌 부직포 내의 라디칼 생성 수율에 직접적인 영향을 미치므로 흡수선량이 증가함에 따라 그래프트율 또한 비례적으로 증가하는 결과를 얻었다.
2. 중합온도 40 °C에서는 낮은 그래프트 속도를 보이고 있으나 중합온도가 상승함에 따라 그래프트 속도가 증가하는 결과를 보이고 있다. 이는 온도가 상승함에 따라 그래프트 중합의 활성종인 peroxide 기의 열분해 속도가 증가하고 이로 인한 단량체와의 그래프트 중합이 활발히 진행되기 때문이라 할 수 있다.
3. 아크릴산의 농도가 증가함에 따라 그래프트 율도 함께 증가하게 되며 동일한 아 크릴산 농도에서 Mohr's salt 첨가에 따라 그래프트 효율이 크게 증가하는 결과를 보인다. 이는 Mohr's salt 가 부반응으로 생성되는 단일중합체의 생성을 억제하여 그래프트 반응이 우세하게 진행되었기 때문이다.
4. Mohr's salt의 농도에 따른 그래프트율은 일정 농도 이상에서는 그래프트율이 오히려 감소하는 결과를 보이고 있으며 이는 반응 중에 단일중합체의 생성 억제효과 뿐만 아니라 그래프트 중합의 활성종인 peroxy 라디칼 역시 그 활성을 잃게 하기 때문이라 할 수 있다. 본 실험에서는 Mohr's salt 농도 5×10^4 wt%에서 최고의 그래프트율을 나타내며 그 이상에서는 감소되는 결과를 보이고 있다.

참고문헌

1. Isao Ishigaki, Takanobu Sugo, Keiji Senoo, Toshio Okada, and Jiro Okamoto, Sueo Machi, Graft Polymerization of Acrylic acid onto Polyethylene Film by Preirradiation Method. I., *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 1033~1034(1982).
2. Sang Yool Kim, Byeng Ho Kim, and Suk kyu Song, The Modification of Low Density Polyethylene Functions(I), *J. Korean, Fiber, Soc.*, **28**, 76~77(1991).
3. Young Ho kim and Do Hyun Chung, Modification of Polypropylene by AA/MA Graft Copolymerization, *J. Korean, Fiber, Soc.*, **27**, 50~51(1990).
4. V. Ya. Kabanov, Radiation-Induced Graft Polymerization as a method for Surface Modification of Polymers, *Polymer Science, Seri. B*, **37**, 331~332 (1995).
5. Young Chang Nho and Joon-Ha Jin, Graft Polymerization of Acrylic acid and Methacrylic acid onto Radiation-Peroxidized Polyethylene Film in presence of Metallic Salt and Sulfuric Acid, *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**, 1101~1103 (1996).
6. Jie Chen, Young-Chang Nho, and Jong-Shin Park, Grafting Polymerization of Acrylic acid onto Preirradiated Polypropylene Fabric, *Radiat. Phys. Chem.*, **52**, 202~203(1998).
7. Chen Daitao and Shi Nai, Xu Duanfu, Study of Electron Beam Preirradiation -Induced Graft Copolymerization of Acrylic Acid onto Powdered Isotactic Polypropylene, *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 1357~1359(1999).
8. Malcolm Dole, "The Radiation Chemistry of Macromolecules", **VolIII**, Academic press, pp. 8~10(1972).