

나일론 6 편물에 대한 아크릴산의 기상 그라프트 공중합

趙義煥 · 金鎮伯

한국과학원 화학 및 화학공학과

(1977년 4월 15일 접수)

Vapor Phase Graft Copolymerization of Acrylic Acid to Nylon 6 Knitted Fabric

Iwhan Cho and Jin-Baek Kim

*Department of Chemical Science,
Korea Advanced Institute of Science,
Seoul, Korea*

(Received April 15, 1977)

요 약 : 나일론 6 편물에 potassium persulfate(KPS)를 개시제로 사용하여 아크릴산을 기상 그라프트 공중합시켰다. 나일론 6 시료를 소정농도의 KPS 수용액에 넣어 25°C에서 30분간 전처리한 후 원심분리로 제액하고 아크릴산 수용액을 넣은 반응기에 전처리한 시료를 유리고리에 걸고 감압하여 소정 온도에서 소정 시간 반응시킨 후 꺼내서 끓는 물로 아크릴산의 호모중합체를 제거하였다.

그라프트율은 잔액률 40%에서 최대로 되며, KPS 농도 1%까지는 증가하나 그 이상의 농도에서는 거의 일정하며 반응시간, 반응온도, 모노머농도가 증가함에 따라 증가한다. 그라프트 나일론 시료 또는 그것을 Na 또는 Ca 염으로 처리한것은 원래의 나일론섬유보다 높은 흡습률, 높은 용융점을 가지며, 염기성 염료에 대하여 친화력을 갖는다.

Abstract : Graft copolymerization of acrylic acid to nylon 6 fabric was carried out in vapor phase with potassium persulfate (KPS) as an initiator. A sample of nylon 6 knitted fabric was pretreated with 1% aqueous KPS solution at room temperature for 30 min. After draining the excess solution in a centrifuge, the fabric was allowed to react for a certain period of time with acrylic acid vapor in an evacuated reactor. The reacted sample was then removed from the reactor and washed with boiling water to remove the water soluble homopolymer of acrylic acid.

The grafting of acrylic acid to nylon 6 exhibited a maximum at 40% retention of pretreating 1% aqueous solution of KPS. The grafting yield increased with the increase in KPS concentration up to 1% concentration, but leveled off at the KPS concentration bigger than 1%. The yield also increased with time, temperature and monomer concentration. The salt formation of grafted fabric with sodium carbonate, calcium acetate increased the moisture regain of the fabric and showed more affinity for basic dyes.

1. 서 론

천연섬유 및 합성섬유의 장점을 손상시키지 않고 그 단점만을 보완하는 수단으로서 그라프트 공중합이 많이 행하여지고 있다. 나일론의 그라프트반응은 주로 비결정영역에서 일어나므로 결정영역에 의존하는 성질인 tenacity와 stiffness는 그대로 유지되며, 비결정영역에 의존하는 성질인 흡습성, 염색성 등은 크게 변화한다.

나일론에 대한 그라프트 반응에 쓰여지는 비닐 모노머로는 아크릴산(AA)^{1,5}, 메타크릴산^{1,6}과 그 에스테르^{7~10,16}, 아크릴아미드^{3,12~14}, 아크릴로니트릴^{13,14}, 스티렌^{7,15,17}, 초산비닐¹⁵, 4-비닐피리딘³과 비닐피롤리돈¹² 등이 있다. 이 중 그라프트의 효과가 큰 것은 염을 형성할 수 있는 아크릴산이라고 생각된다. 나일론에 아크릴산을 그라프트시킨 것 그대로 또는 그의 Na, Ca염은 친수성, 염색성이 증가하고 대전성은 감소하며, 용융점은 높아지는 것으로 알려져 있다. 또한 중합방법은 액상법에 의한 것이 대부분이며 기상법에 의한 것은 木戸^{2,11} 등에 의한 약간의 연구가 있을 뿐이다. 기상법은 반응용기 내의 공기의 영향을 제거하고 모노머의 증기압을 높이기 위하여 질소치환 후 진공으로 하여야 하므로 연속공정으로 하기 어려우나, 반응전에 모노머의 중합금지제를 제거할 필요가 없고, 섬유에 흡착된 개시제만이 반응하므로 호모중합체의 생성이 적고 그라프트효율이 높아 개시제와 모노머의 소비가 절약되는 장점이 있다.

본 연구의 목적은 potassium persulfate를 개시제로 사용하여 아크릴산을 나일론 6편물에 기상 그라프트 공중합시키고 전처리 및 공중합 반응조건이 그라프트 공중합속도 및 전중합속도에 미치는 영향을 조사하며 그라프트 공중합반응을 규명 확인하고, 그라프트된 나일론 6편물의 흡습성, 내열성, 염기성 염료에 대한 친화성 등의 변화를 조사하는 것이다.

2. 실험

2.1. 시 료

나일론 6편물을 3 cm×7 cm(약 0.3 g)의 크기

로 자르고 속스렛 추출기에서 사염화탄소와 메틸알콜로 각각 하루씩 시료에 묻어있는 가공유제를 추출하고 진공 건조기에서 70°C로 3시간 건조시킨 후 무게를 측정할 것을 시료로 하였다.

2.2. 시 약

아크릴산(Aldrich 제, 99%)은 54~56°C에서 감압(20 mmHg) 증류하고 1,000 ppm의 하이드로퀴논을 넣어 사용하였다. Potassium persulfate(KPS)는 Merck 제(GR)를 사용하였으며 기타시약은 시판 특급과 일급을 사용하였다.

2.3. 나일론시료의 전처리

나일론시료를 용비 50 : 1인 1% KPS 수용액에 넣고 25°C의 항온조에서 교반하며 30분간 전처리한 후 원심분리기로 제액하여 처리액의 잔액이 시료무게의 40%가 되도록 하였다.

2.4. 기상 그라프트 공중합반응

Figure 1과 같은 반응기(부피 330 ml)의 밑부분에 10 ml의 정하여진 농도의 아크릴산 수용액을 넣고 전처리한 나일론시료를 유리고리에 걸고 마개를 막은 후 드라이아이스로 냉각하여 아크

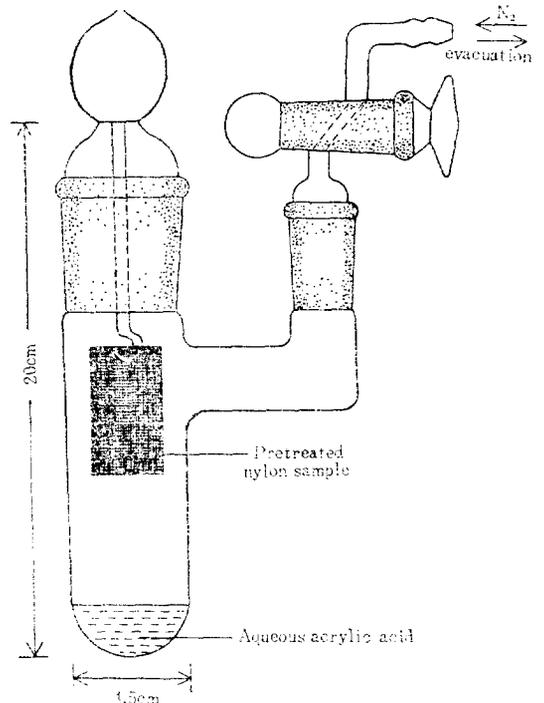


Figure 1 Reactor for vapor phase graft copolymerization.

릴산 수용액을 얼린 후 질소치환을 3회하고 마지막으로 질소압이 0.2 mmHg 가 되도록 하였다.

다음 반응기는 실온으로 서서히 온도를 올리고 다시 소정온도의 항온조에 넣어 소정시간 반응시켰다. 이렇게 하여 처리된 시료는 꺼내서 70°C의 진공건조기에서 3시간 건조시킨 후 무게를 측정하여 중량증가율을 구하였다.

$$\begin{aligned} & \text{중량증가율} (\% \text{ weight increase}) \\ &= \frac{\text{중합된 polyacrylic acid의 무게} (g)}{\text{원래의 나일론섬유 무게} (g)} \times 100 \end{aligned}$$

2.5. 호모중합체의 제거

중량증가율을 측정할 나일론시료는 6시간 동안 끓는 물에 넣어 아크릴산의 호모중합체를 추출하고 진공건조시킨 후 무게를 측정하여 그래프트율을 구하였다.

$$\begin{aligned} & \text{그래프트율} (\% \text{ grafting}) = 100 \times \\ & \frac{\text{그래프트된 polyacrylic acid의 무게} (g)}{\text{원래의 나일론섬유 무게} (g)} \end{aligned}$$

2.6. 나트륨, 칼슘 염으로의 전환

그래프트 반응시킨 나일론시료를 육비 200 : 1인 1% Na₂CO₃ 수용액에 넣어 80°C에서 1시간 처리하여 나트륨염으로 만들었으며 칼슘염은 나트륨염을 육비 200 : 1인 1% Ca(CH₃COO)₂·H₂O 수용액에 넣어 80°C에서 1시간 처리하여 만들었다.

2.7. 그래프트 반응된 나일론시료의 성분분리

J. Zimmerman⁴의 방법을 적용하여 다음과 같이 분리하였다.

아크릴산을 그래프트 반응시킨 나일론시료를 formic acid에 용해하고, 끓는 물에서 추출되지 않은 폴리아크릴산(PAA) 호모중합체를 분리시키기 위하여 증류수를 침전제로 하여 분별침전을 행하고, 미반응 나일론과 아크릴산 그래프트 공중합체의 혼합물을 침전으로서 얻었다. 이 침전을 10% Na₂CO₃ 수용액으로 처리한 후 10% CaCl₂ 수용액으로 처리함으로써 칼슘염으로 만들고, 다음 80°C에서 phenol로 미반응 나일론을 추출하여 칼슘염형의 아크릴산 그래프트 공중합체를 분리하였다. Ca 염형의 공중합체를 5% 초

산수용액에 넣어 산으로 만들고 진한 염산으로 나일론주쇄를 가수분해시켜서 폴리아크릴산호모중합체를 얻었다. 각 분별물은 infrared spectrophotometer(Perkin Elmer Model 267), differential scanning calorimeter(Perkin Elmer Model DSC-1B)에 의하여 확인하였다.

2.8. 흡습률

Magnesium Acetate, Mg(CH₃COO)₂·4H₂O,의 포화수용액을 비치한 desiccator(20°C에서 65% RH)중에 여러가지 그래프트율을 갖는 산형, Na 염형, Ca 염형의 시료를 넣고 20°C에서 5일간 방치한 후 무게를 측정하여 흡습률을 구하였다.

2.9. 염기성 염료에 대한 염색성¹⁸

염기성 염료인 Astrazon Blue BG 0.2g에 초산 0.2ml와 약간의 더운 증류수를 가하여 용해시키고 냉각 후 증류수를 가하여 500ml로 희석시켰다. 이 용액에서 10ml씩을 취하여 용기에 넣고 시료 0.2g씩을 넣어 90°C에서 1시간동안 염색하였다. 염색 후 시료를 꺼내고 염색을 그대로 또는 진한 경우에는 희석시켜 1cm optical cell에 넣고 spectrophotometer(Cary Model 17)를 사용하여 최대흡수를 보이는 파장에서의 absorbance를 측정하고 미리 구한 calibration curve로부터 그 농도를 계산하여 시료에 흡착된 염료량을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Initiator 용액 양의 영향

나일론시료를 KPS 수용액에서 전처리한 후 원심분리기로 제액할 때의 잔액률(100×시료에 남은 액의 무게/시료의 무게, %)은 그래프트율에 영향을 미치며 잔액률의 변화에 따른 그래프트율을 Figure 2에 보였다. 잔액률이 증가함에 따라 중량증가율은 계속 증가하지만 그래프트율은 40% 잔액률 부근에서 최대로 되며 그 전후에서는 감소하고 있다. 그 이유를 살펴보면, 잔액률이 작은 경우에는 개시제가 부족하므로 그래프트율이 작고, 40% 잔액률에서는 나일론 섬유에 흡착되어 라디칼의 생성에 유효하게 작용하는 KPS만이 남으며, 40% 이상의 잔액률에서는 나일론

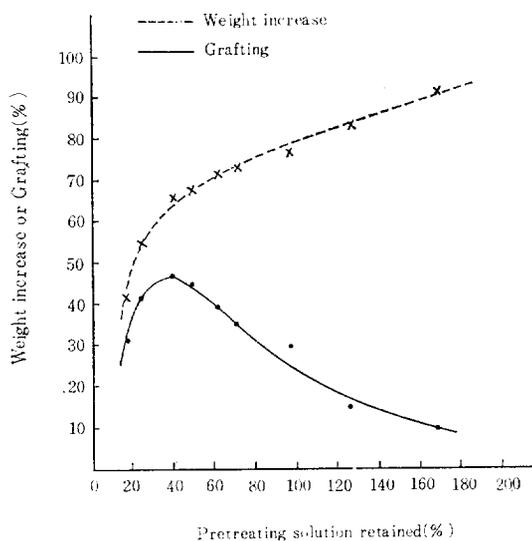


Figure 2. Effect of pretreating solution retained in nylon sample on the graft copolymerization of acrylic acid to nylon.

Pretreatment condition: KPS 1 %, LR 50 : 1, 25 °C, 30 min.
 Reaction condition: AA 50 % (10 ml), 0.2 mmHg (N₂ gas), 50 °C, 3 hr.

섬유에 흡착되지 않은 유리된 KPS가 모노머에 대한 중합개시 및 라디칼의 연쇄이동을 일으켜서 polyacrylic acid의 호모중합체의 생성이 많아지기 때문이라고 생각된다¹⁹.

이상의 결과에서 본 실험을 통하여 잔액률은 40 %로 일정하게 하였다.

3.2. 반응시간의 영향

반응시간에 따른 중량증가율과 그래프트율의 변화를 Figure 3에 표시하였다. 이때의 반응온도는 50 °C로 일정하게 하였다. 그래프트율과 중량증가율은 시간에 따라 증가하며 초기의 그래프트율과 중량증가율이 작은 것은 반응기 내의 온도가 평형에 도달하기까지 시간이 걸리기 때문이다.

3.3 개시제농도의 영향

전처리액의 KPS 농도를 변화시키면서 반응시켰을 때의 중량증가율과 그래프트율을 Figure 4에 도시하였다. 전처리액의 개시제농도가 증가함에 따라 중량증가율은 계속 증가하나, 그래프

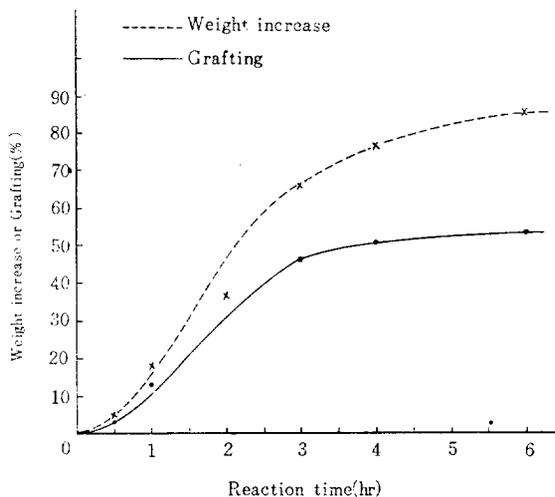


Figure 3. Effect of reaction time on the graft copolymerization of acrylic acid to nylon.

Pretreatment condition : KPS 1 %, LR 50 : 1, 25 °C, 30 min., pretreating solution retained 40 %.
 Reaction condition : AA 50 % (10 ml), 0.2 mmHg (N₂ gas), 50 °C.

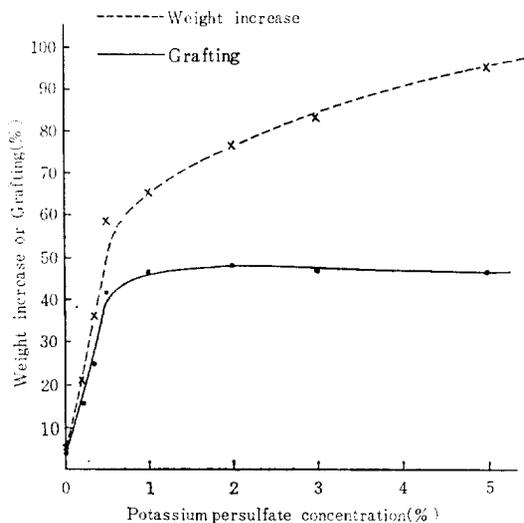


Figure 4. Effect of initiator concentration in the pre-treating solution on the graft copolymerization of acrylic acid to nylon.

Pretreatment condition : LR 50 : 1, 25 °C 30 min., pretreating solution retained 40 %.
 Reaction condition : AA 50 % (10 ml), 0.2 mmHg (N₂ gas), 50 °C, 3 hr.

트올은 개시제농도 1% 이상일 때는 거의 일정하다. 이것은 처음 개시제농도가 증가함에 따라 나일론라디칼이 증가하여 그래프트올이 증가하나, 1% 이상의 농도에서는 과잉의 개시제가 나일론라디칼의 생성보다 모노머에 대한 개시중합을 많이 일으켜서 그래프트효율이 감소하기 때문이라고 생각된다.

3.4. 온도의 영향

반응온도를 변화시키면서 반응시켰을 때의 중량증가율과 그래프트올을 Figure 5에 도시하였다. 온도가 높아짐에 따라 중량증가율과 그래프트올은 거의 직선적으로 증가한다. 온도가 높아짐에 따라 모노머의 증기압이 증가하고 개시제의 분해속도가 빨라지므로 중합반응은 빨리 진행하게 되며 중량증가율과 그래프트올은 급격히 상승한다.

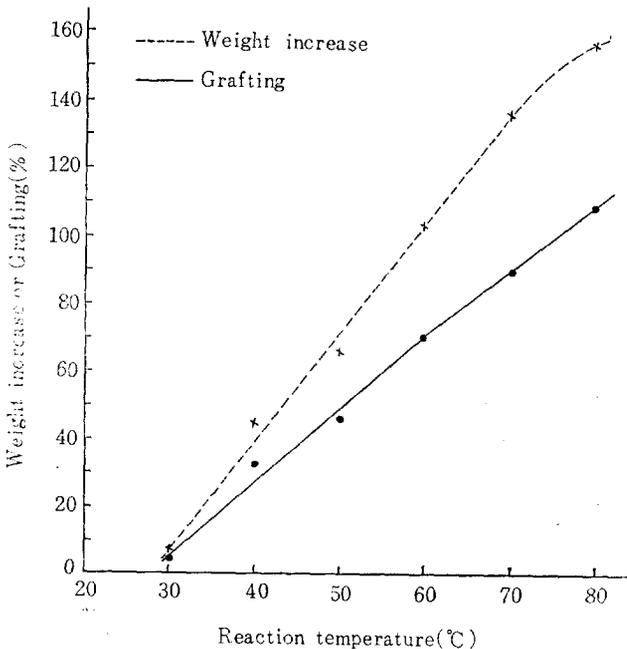


Figure 5. Effect of reaction temperature on the graft copolymerization of acrylic acid to nylon.

Pretreatment condition : KPS 1%, LR 50 : 1, 25 °C, 30 min., pretreating solution retained 40%.

Reaction condition : AA 50% (10ml), 0.2 mmHg (N₂ gas), 3 hr.

3.5. 모노머농도의 영향

모노머농도를 10, 30, 50, 70 및 85% (용액량은 10 ml로 일정)로 변화시켰을 때의 중량증가율과 그래프트올을 Figure 6에 도시하였다. 모노머농도가 증가함에 따라 모노머의 증기압이 증가하므로 중량증가율과 그래프트올은 증가한다.

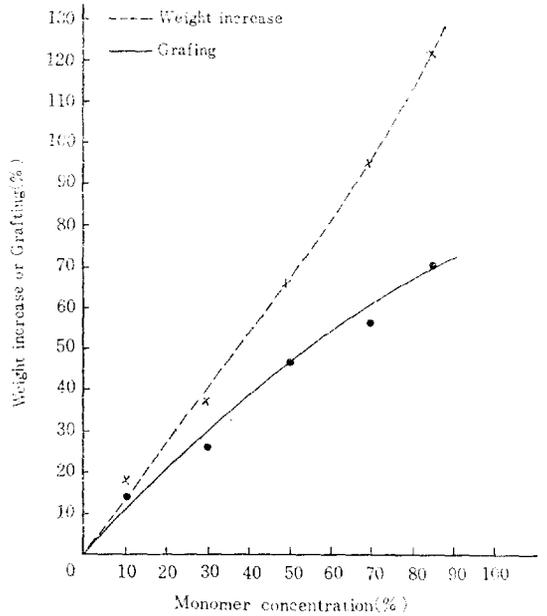


Figure 6. Effect of monomer concentration on the graft copolymerization of acrylic acid to nylon.

Pretreatment condition: KPS 1%, LR 50 : 1, 25 °C, 30 min., pretreating solution retained 40%.

Reaction condition : 0.2 mmHg (N₂ gas), 50 °C, 3 hr.

3.6. 나일론-아크릴산 그래프트반응 생성물의 성분분리 및 그래프트 반응의 확인

J. Zimmerman⁴의 방법에 따라 분리된 그래프트반응의 생성물의 조성은 Table I과 같으며

Table I. Composition of Acrylic Acid-Grafted Nylon (24.7% weight gain)

Composition	Weight (%)
PAA homopolymer	1.1
Nylon, ungrafted	42.4
PAA-grafted Nylon	56.5
Nylon portion of graft copolymer	66.4
PAA portion of graft copolymer	33.6

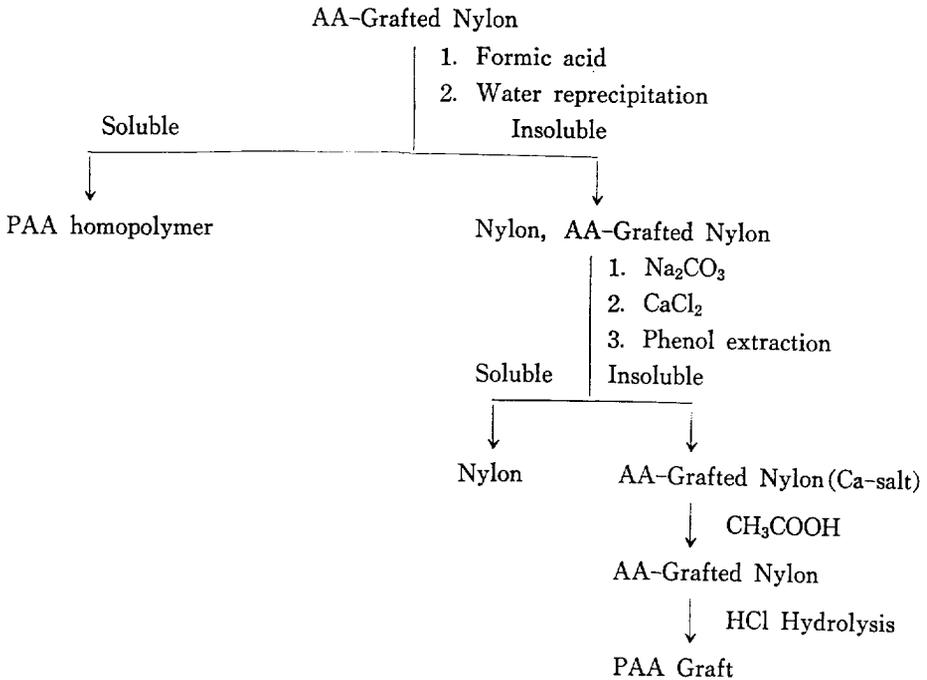


Figure 7. Separation scheme

분리방법은 Figure 7에 도시하였다. 분석된 그라프트 생성물은 공중합반응 후 끓는 물에서 6시간 처리한 후 24.7%의 무게증가가 있는 것을 사용하였다.

Table I에서 보는 바와같이 반응생성물 중 섬유에 엉켜있어 끓는 물에서 추출되지 않은 폴리 아크릴산 호모중합체가 1.1%, 그라프트반응하지 않은 나일론이 42.4%, PAA-grafted nylon이 56.5% (Nylon portion of graft copolymer 66.4%, PAA portion of graft copolymer 33.6%)이다.

분리된 그라프트반응하지 않은 나일론, PAA가 그라프트된 나일론 공중합체, 산가수분해하여 얻은 PAA 호모중합체의 적외선 흡수스펙트럼을 1,000~1,800 cm^{-1} 과장 범위에 대하여 Figure 8에 도시하였다. 분리된 그라프트공중합하지 않은 나일론의 스펙트럼(a)은 보통의 나일론 6의 스펙트럼과 일치하며 1,710 cm^{-1} 에서의 carboxylic acid의 흡수가 보이지 않으므로 거의 순수한 나일론으로 생각된다. PAA가 그라프트된 나일론 공중합체의 IR spectrum(b)은 1,710

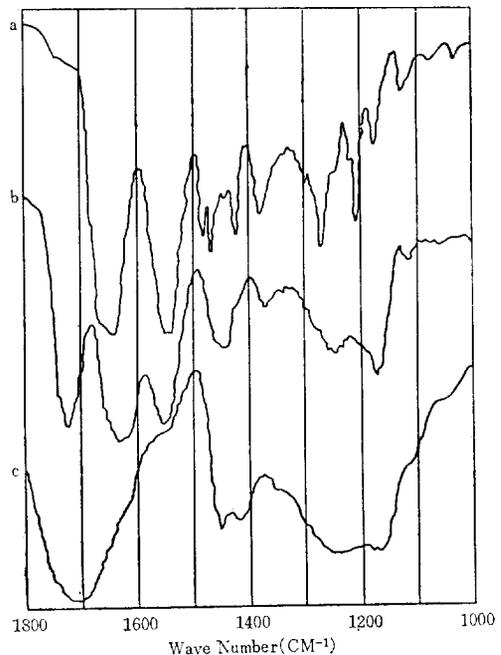


Figure 8. IR spectra of polymers.
a. Ungrafted Nylon (film) b. Poly(acrylic acid)-grafted Nylon (film) c. Poly(acrylic acid) portion of graft copolymer (KBr pellet)

cm⁻¹에서 carboxylic acid의 흡수를 1,650 cm⁻¹와 1,550 cm⁻¹에서 amide의 흡수를 나타낸다. 또한 PAA가 그래프트된 나일론공중합체의 DSC 측정결과는 나일론의 용융점인 220°C에서 흡열이 나타나지 않으며 350°C에서 강한 흡열피크가 나타나며 이 온도에서 녹는 것을 확인하였다. 페놀로 추출하기전의 나일론과 PAA-grafted nylon의 혼합물의 DSC curve는 220°C와 350°C에서 각각 피크가 나타났다. 이는 분리된 PAA-grafted nylon에 그래프트 반응하지 않은 나일론이 섞여 있지 않음을 의미한다. 산가수분해하여 얻은 PAA 호모중합체의 IR spectra(c)는 1,710 cm⁻¹에서 carboxylic acid의 강한 흡수를 보이며 1,650 cm⁻¹와 1,550 cm⁻¹에서의 amide의 흡수가 나타나지 않으므로 그래프트 공중합체에서 나일론 부분이 완전히 가수분해되었다고 생각된다.

3.7. 그래프트 나일론편물의 흡습성

아크릴산을 그래프트 공중합시킨 시료 그대로 또는 그의 Na 염, Ca 염을 65% 상대습도의 desiccator에 넣고 20°C로 유지시켜 5일간 방치했을 때의 흡습률을 그래프트율에 따라 Figure 9에 도

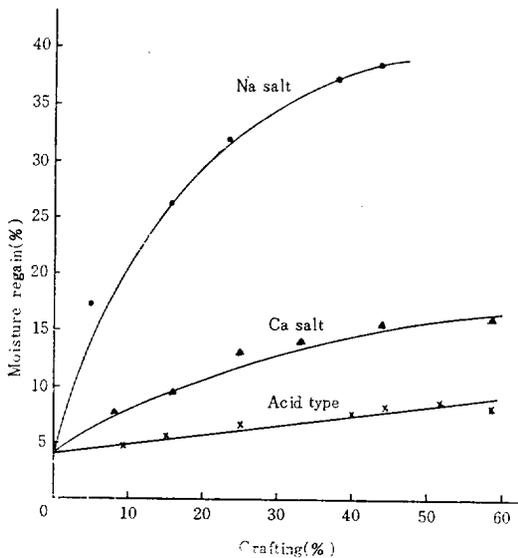


Figure 9. Moisture regain of PAA-grafted nylon sample in acid and Na or Ca salt form(65% RH, 20°C)

시하였다. 원래의 나일론시료의 흡습률은 4%이며 그래프트 반응시킨 시료의 흡습률은 산형, Ca 염형, Na 염형의 순서로 증가한다. 예를들어 그래프트율이 5%인 경우 산형은 4.5%, Ca 염형은 6%, Na 염형은 15%로 증가한다. 면의 흡습률이 8%, 양모의 흡습률이 15%인 것과 비교하면 5%만 그래프트시켜도 Na 염형의 경우는 흡습률이 15%인 양모와 비슷하고 흡습률이 8%인 면의 2배 정도의 흡습률을 보인다.

3.8. 염기성 염료에 대한 염색성

원래의 나일론 시료와 그래프트반응한 시료의 산형, Na 염, Ca 염의 염기성염료(Astrazon Blue BG)에 대한 흡진율(dye exhaustion)은 Table II와 같다. 원래의 나일론은 염기성 염료에 대하여 별로 친화력이 없는데(2.6% exhaustion)에 비하여 그래프트 반응한 시료는 산형과 Na 염형이 90%이상의 흡진율을, Ca 염이 50%이상의 흡진율을 보인다. 이는 그래프트 반응에 의하여 음이온성 염착좌석이 증가하기 때문이며, 칼슘 염의 흡진율이 다소 낮은 것은 이온가교 결합을 하고 있는 2가의 칼슘이 염료이온과 쉽게 치환되지 않기 때문이라고 생각된다.

Table II. Cationic Dye Exhaustion for Acid Type, Na or Ca Salt Type Graft Copolymer.

Acid type		Na salt		Ca salt	
Grafting (%)	Exhaustion (%)	Grafting (%)	Exhaustion (%)	Grafting (%)	Exhaustion (%)
15.0	94.2	15.5	97.5	15.7	77.0
39.6	96.9	38.1	97.7	33.0	52.2
52.0	96.5	54.8	97.7	58.3	52.2

4. 결 론

- (1) 중량증가율은 잔액률이 증가함에 따라 증가하나, 그래프트율은 잔액률이 40%일 때 최대로 된다.
- (2) 전처리 용액의 KPS 농도가 증가함에 따라 중량증가율은 계속 증가하나 그래프트율은 1%농도까지는 증가하나 그 이상의 농도에서는 별로 변화하지 않는다.

- (3) 반응시간, 반응온도 및 모노머농도가 증가함에 따라 증량증가율과 그래프트율은 계속 증가한다.
- (4) 그래프트된 나일론 시료를 Na 또는 Ca로 처리하면 원래의 나일론보다 큰 흡습성을 갖는다.
- (5) 원래의 나일론 섬유는 염기성염료로 염색이 잘 되지 않으나 PAA가 그래프트된 나일론은 염색이 잘 된다.
- (6) 반응된 시료를 formic acid에 녹이고 증류수로 재침전시킴으로써 그래프트공중합이 일어났음을 확인하였다.

인 용 문 헌

1. K. F. Traumann, U. S. Pat. 3, 297, 471 (1967).
2. 木戸, 鈴木, 藤川, 福井大織研報, **6**, 27 (1968).
3. S. Haworth and J. R. Holker, *J. Soc. Dyers and Colourists*, **82**, 257 (1966).
4. E. E. Magat, I. K. Miller, D. Tanner, and J. Zimmerman, *J. Polymer Sci. C*, **4**, 615 (1963).
5. 池田, 辻, 織学誌, **29**, 238 (1973).
6. R. Roberts and J. K. Thomas, *J. Soc. Dyers and Colourists*, **76**, 342 (1960).
7. 坂口, 西野, 玉置, 本宮, 高化, **25**, 756 (1968).
8. D. S. Varma and N. D. Ray, *Angew. Makromol. Chem.*, **32**, 81 (1973).
9. D. S. Varma and N. D. Ray *Angew. Makromol. Chem.*, **32**, 163 (1973).
10. 木戸, 鈴木, 小林, 福井大織研報, **3**, 31 (1965)
11. 鈴木, 木戸, 竹川, 山崎, 織学誌, **25**, 515 (1969).
12. Du Pont, B. P. 90, 038 (1957).
13. D. S. Varma and S. Ravisankar, *Angew. Makromol. Chem.*, **28**, 191 (1973).
14. D. S. Varma and S. Ravisankar, *Angew. Makromol. Chem.*, **31**, 55 (1973).
15. 倭田, 坂口, 酒井, 織学誌, **20**, 613 (1964).
16. 山口, 佐々, 前沢, 河本, 高化, **30**, 699 (1973).
17. I. Sakurada, Y. Ikada, and T. Rawahara, *J. Polymer Sci., Polym. Chem. Ed.*, **11**, 2329 (1973).
18. C. H. Giles, "Notes for a Laboratory Course in Dyeing," The Society of Dyers and Colourists, Bradford Yorkshire, England, 1960
19. 趙義煥, 安光德, 大韓化學會誌, **20**, 316 (1976).