합성 섬유의 개질

Modification of Synthetic Fiber

河 完 植

Ⅰ. 서 언

우리가 합성 섬유를 개질[1]하려고 하는것은 합성 섬유가 본래부터 지니고 있는 高强度, 내화학 약품성 등과 같은 우수한 성질을 더욱 향상시키는 것은 물론, 천연 섬유보다 훨씬 뒤떨어지는 흡습성을 증대시키고 한 걸음 더 나아가서 천연 섬유에도 합성 섬유에도 없는 새로운 특성인 방염성 등을 지니게 하고 그 밖에 태와 외관을 변화시키려고 하는 것 등에 그 목적이 있다 하겠다.

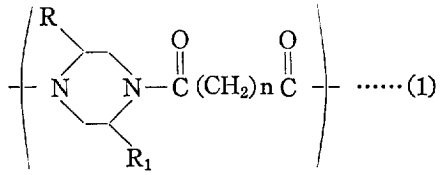
일반적으로 합성 섬유의 개질에 쓰이는 수단으로는 1. 표면 처리, 2. 블랜딩, 3. 형태의 변화, 4. 복합, 5. 혼섬(混纖), 6. 혼방 등을 들 수 있다. 표면 처리에 의해서는 어느 정도 쉽게 그 목적을 달할 수 있으나, 내구성이나 태 등에 난점이 있다. 블랜딩이나 공중합은 첨가량, 공중합량에 조업상 또는 물성상에 제한이 있게 되므로 개질이 충분히 이루어지지 못하는 단점이 있다. 형태의 변화에 의해서는 큰 효과를 기대할 수 없으며 복합, 혼섬, 혼방 등에 의해서는 특수 분야의 개질에 한정된다는 문제점이 있다. 결국 어떠한 방법에 의하든 합성 섬유의 좋은 성질을 해치지 않고 생산 공정상의 트러블없이 값싸게 개질해야 한다는 것이 중요하다.

현재 합성 섬유의 개질 목표[2]가 되고 있는 것으로는 내열성의 향상, 강도의 향상, 탄성적 성능의 향상, 형태 안정성의 향상 가공성의 향상, 疎水性의 부여, pilling 방지, 친수성의 부여(대전 방지), 염색성의 향상, 태, 촉감 및 視感 등의 향상, 방염성 및 난연성의 부여 등이 있다.

서울大學校 工科大學 纖維工學科 (Ha Wan-Shik, Dept. of Textile Engineering, Seoul National Univ.)

Ⅱ. 흡 습 성

합성 섬유가 갖고 있는 큰 결점의 하나는 흡습성이 적다는 점이다. 나일론의 흡습성을 증가시키는 개질 방법에는 여러가지 있다.



……(1)

식 (1)과 같이 표시되는 piperazine polyamide[3]에서 diamine 성분으로 piperazine(P), 2-methyl piperazin(MP) 및 2, 5-dimethyl piperazine (DMP)을, dicarboxy 산 성분으로는 adip 산, suber 산 및 sebac 산을 각각 사용했을 때 생성 폴리아미드의 20C, 60% RH 에서의 수분율은 그림 Fig. 1과 같다.

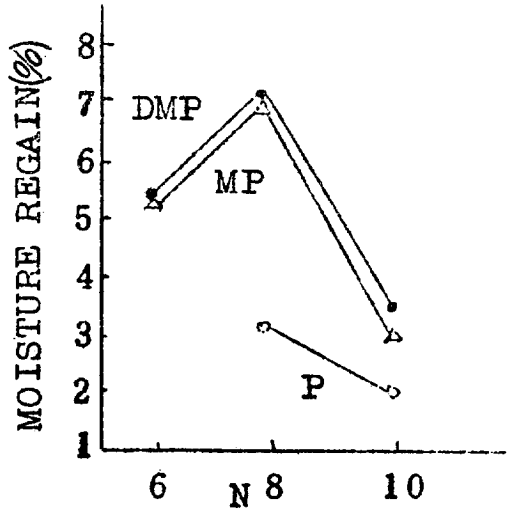


Figure 1. 디카르복시산 성분의 탄소원자수와 수분율과의 관계.

수분율은 DMP계>MP계≫P계의 순으로 증가하며 특히 피페라진 고리의 메틸 측쇄의 존재는 수분율 증가에 중요한 기여를 함으로써 생성 중합체로 하여금 제법 높은 수분율치를 갖도록 해 줌을 알 수 있다. 그러므로 메탈 치환 피페라진은 나일론 6 및 나일론 66의 흡습성 개선을 위한 공중합 성분으로 이용해 볼 수 있을 것으로 생각되며, poly(trans-2, 5-dimethylpiperazine fumaramide)[4]의 중공 섬유 제조에의 이용도 기대해 볼만 하다.

메틸 측쇄를 갖는 피페라진 폴리아미드가 높은 수분율을 갖는 원인으로는 아미드 결합이 있는 곳에 수소가 없으므로 CO기의 전기 음성도가 강해져 물과 쉽게 수소 결합을 형성케 될 뿐 아니라 메탈 측쇄의 존재로 분자쇄의 充塡이 저해되어 물의 수착에 관여할 수 있는 CO기 농도를 증가시키기 때문임을 들 수 있겠다.

Glucose의 고리 oligomer인 cyclodextrin에는 6, 7, 8位體가 존재하며, 각각 α, β, γ-시클로덱스트린이라고 칭하면서 시판되고 있다[5]. 이 시클로덱스트린은 doughnut狀의 분자형으로 그 지름은 6~10Å이고 수산기는 도우너트 분자의 바깥쪽을 향해 있다(Fig. 2). 시클로덱스트린은 여러가지 지방족, 방향족 화합물을 도우너트 분자의 내부에 집어 넣어 內包화합물(inclusion compound)을 생성한다. 따라서 이러한 시클로덱스트린의 내포성을 이용하여 여러가지 내포 중합체를 합성할 수가 있다. 예컨대, β-시클로덱스트린과 디아민과를 수용액 중에서 혼합하면 내포 디아민이 석출되어 나온다. 이 디아민은 시클로덱스트린의 집 속에 들어가 있으므로 이 내포

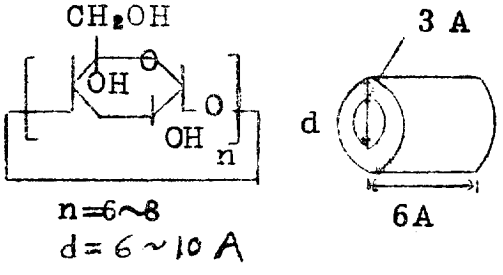


Figure 2. 시클로덱스트린.

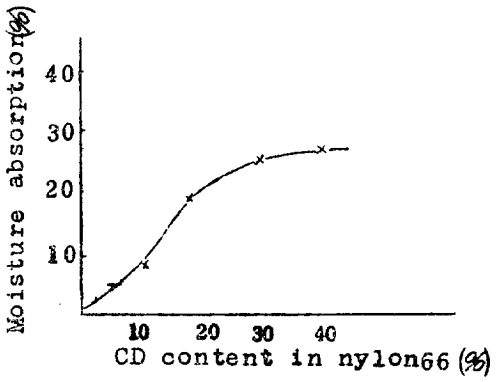


Figure 3. 내포나일론 66의 평형 흡습량.
(CD : β-시클로덱스트린)

디아민을 써서 계면 또는 용액 중축합에 따라 식(2)에 표시하는 것과 같은 내포 폴리아미드가 합성된다. Table I에 여러가지 내포 디아민과 산 염화물과의 중축합 반응 결과

$$H_2N\text{-}\bigcirc\cdots\bigcirc\text{-}NH_2 + ClCO\text{-}R^1\text{-}COCl \rightarrow$$

$$NH\text{-}\bigcirc\cdots\bigcirc\text{-}NH\ CO\text{-}R^1\text{-}CO \quad \cdots(2)$$

를 싣는다[6]. 이 내포 폴리아미드는 시클로덱스트린을 함유하고 있으므로 그 성질은 크게 변화하며, 특히 흡습성·용해성이 현저히 개선된다. 예컨대, 내포 hexamethylenediamine과 isophthal산 chloride로부터 얻어진 내포 폴리아미드는 熱水에 용해할 수 있게 된다. 흡습성의 개선만을 목적으로 하는 경우에는 모든 반복 단위가 시클로덱스트린으로 내포된 디아민 또는 디카르복시산을 소량 넣어 중축합시켜 주면 좋다.

Fig. 3에 나일론 66의 흡습성을 내포 핵사메틸렌디아민을 써서 개선한 예를 표시했다. 시클로덱스트린은 열분해하므로 통상과 같은 용융 중축합에 의해서 이러한 개선을 시도할 수는 없다.

한편 polyethylene terephthalate(PET) 섬유는 benzoyl peroxide(BPO)의 에멀젼으로 처리한 다음 비닐 단위체에 접촉시켜 그라프트 중합시키는 2단법 그라프트 중합에 의해서 그 흡습성을 면 섬유 수준으로 증가시킬 수 있다[7](Fig. 4). Acryl산(AA), methacryl산(MAA) 및 AA/MAA 혼합 단위체에 의한 그라프트 PET의 흡습성의

Table Ⅰ. 내포디아민과 2 염기성 산염화물과의 중축합

내 포 디 아 민	산염화물	방법	용 매	농 도 (mole/l)	산 받 게	중 합 체 수율(%)	$\eta sp/c^{e)}$
Hexamethylenediamine	Isophthaloyl	용액	HMPA[a)]	0.1	Pyridine	100	0.13
〃	〃	〃	DMF[b)]	0.05	〃	95	0.10
〃	〃	〃	DMAc[c)]	0.1	〃	100	0.15
〃	Terephthaloyl	〃	HMPA	0.1	〃	100	0.15
〃	〃	〃	DMF	0.1	〃	98	0.12
〃	〃	〃	DMA_c	0.1	〃	100	0.15
p-Xylenediamine	〃	〃	HMPA	0.1	〃	100	0.17
〃	〃	〃	HMPA	0.1	Triethylamin	100	0.15
〃	〃	〃	HMPA	0.05	〃	75	0.70
m-Xylenediamine	〃	〃	HMPA	0.1	Pyridine	50	0.09
Hexamethylenediamine[d)]	Isophthaloyl	계면	클로로포름	0.1	〃	46	0.18
Hexamethylenediamine	Terephthaloyl	〃	클로로포름	0.1	〃	98	0.15
〃	〃	〃	에 테 르	0.1	〃	100	0.12
p-Xylenediamine	〃	〃	클로로포름	0.05	N-methylmorphorin	95	0.08
〃	〃	〃	에 테 르	0.05	Pyridine	100	0.13

a) Hexamethylphosphortriamide
b) Dimethylformamide
c) Dimethylacetamide
d) β-시클로덱스트린 및 hexamethylenediamine 단위 0.2/1인 내포화합물
e) 30°C의 m-cresol 중에서 0.1g/10ml

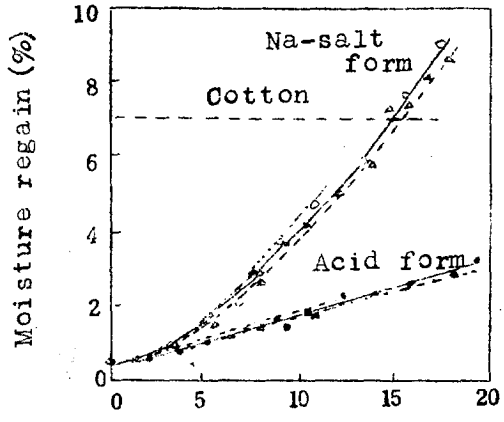


Figure 4. Acryl 산(□), methacryl 산(△) 및 acryl 산/methacryl 산(4.5/55)(○)을 그라프트 중합시킨 PET 포의 20°C, 65% RH 에서의 수분율.

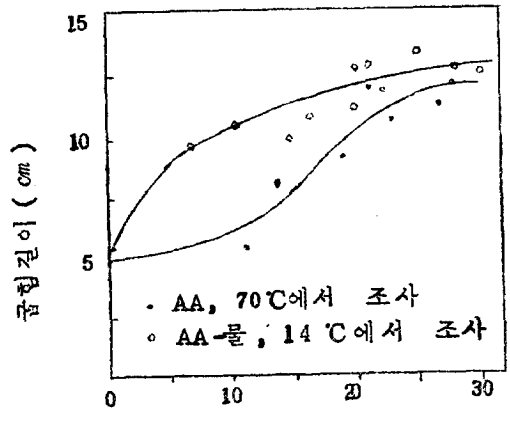
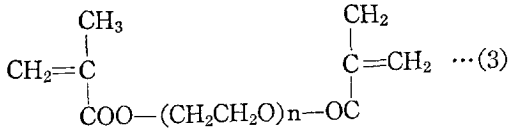


Figure 5. 그라프트 폴리에스테르포의 剛軟度.

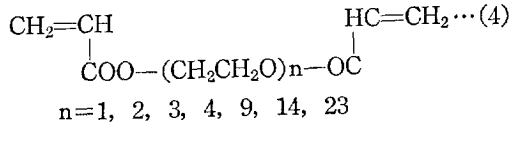
차는 근소하며, 그라프트율 15%인 Na 염형 AA/MAA 그라프트 PET는 면 섬유와 같은 수분율을 띠움을 알 수 있다. 이 방법은 활성화 처리와 그라프트 중합을 다 함께 통상의 고압형 염색기로 행할 수 있는 것이 이점이다.

AA를 PET에 그라프트 중합시키는 것은 방사선 照射에 의해서도 가능하다[8]. 그러나 이 때 문제가 되는 것은 섬유 외부에서의 AA의 homo 중합을 어떻게 억제하여 섬유의 膠着과 경화로 말미암은 태의 변화를 방지하느냐 하는 것과 섬유의 내알칼리성 저하의 저지이다. 중합이 섬유

표면에서 일어나지 않게 하기 위하여는 PET를 유리 전이점보다 높은 온도, 예컨대 60°C 이상, 바람직하기로는 100°C 부근에서 AA 존재하에 가열하면서 전자선을 조사하는 것이다. Fig. 5에는 70°C에서 가열하에 조사하여 얻어진 그라프트布와 AA-물(부피비 9 : 1)의 혼합액을 含浸시켜 室溫 조사에 의하여 얻어진 그라프트포의 剛軟性을 나타낸다. 실온하에서 얻어진 그라프트포는 경화되기 쉬움을 표시하고 있다. 한편 내알칼리성인 친수성 섬유를 얻기 위하여는 AA 등과 같은 친수성 단위체 대신 분자량이 큰 polyethylene glycol diester, 예컨대, polyethylene glycol dimethacrylate(PEGMA)〔식 (3)〕, polyethylene glycol diacrylate(PEGAA)〔식 (4)〕의 oligomer를 전자선 조사로 PET에 그라프트 중합시키는 것이다. 이들 올리고머는 n이 커질수록 흡습성이 커지며 유연성도 증대한다.



n=1, 2, 3, 4, 9, 14, 23



n=1, 2, 3, 4, 9, 14, 23

Ⅲ. 제전성

합성 섬유의 정전기 발생에 의한 장해는 가공공정중에 생기는 것과 사용중에 생기는 것의 두가지로 대별된다. 가공 공정중에 생기는 장해는 섬유 油劑의 발달로 거의 극복되었다고 할 수 있겠으나 사용중에 생기는 장해는 세탁에 의해서 정전 방지 유제가 탈락한 뒤에 발생하게 되므로 영구적 대전 방지 방법의 개발이 강력히 요망되고 있다[9].

합성 섬유의 영구 정전 방지 처리를 유형적으로 정리해 보면 다음과 같다. 어느 것이나 발생된 정전기가 축적되는 것을 감소시키거나 放散시키는 방법에 속한다 할 수 있다.

1. 합성 섬유의 표면 전기 저항을 낮추어 정전기의 감쇠를 촉진시킴으로써 축적을 감소시키는 방법

2. 발생한 정전기를 중화시키거나 또는 逸散시키는 방법, Table Ⅱ에서와 같이 정전기 장해를 일으키지 않는 면의 수분율은 7%로서 합성섬유에 비하여 그 흡습성이 훨씬 좋으며 대전방지성의 척도가 되는 표면 전기 저항은 상대적으로 작다.

Table Ⅱ. 각종 섬유의 수분율과 정전기 특성

	수 분 율 (%)	표면저항성 (Ω)	時定數(τ)
면	7	10^9	0.01sec
폴 리 아 미 드	4	10^{13}	1.0 min
폴 리 에 스 테 르	0.4	10^{17}	12.5 day
아 크 릴	1~2	10^{15}	—
트 리 아 세 테 이 트	2.5	10^{15}	3 hr

*$Vt = Vo\ e^{t/\tau}$

Vo : 처음 주어진 전하

Vt : t시간 에의 전하

τ : Vo의 $\frac{1}{e}$로 감쇠하는 시간, 대체로 반감기와 큰차 없다 하겠음.

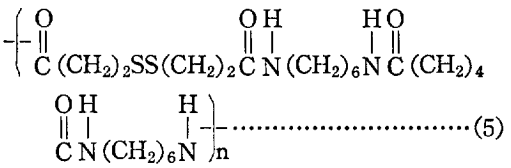
따라서 합성 섬유도 정전기 방지 효과가 있으려면 그 흡습성을 개선시켜 적어도 표면 전기 저항성이 $10^{10}\Omega$ 정도까지 낮추어져야 함을 알 수 있게 된다(Table Ⅲ).

Table Ⅲ. 표면 저항성의 평가

log R, Ω	평 가
>13	Nil
12~13	Poor
11~12	Moderate
10~11	Good
<10	Excellent

그러나 이러한 흡습성 개선에 의한 방법은 乾期인 겨울철에는 그 제전 효과가 발휘되기 어려울 것이므로 최선의 방법은 못된다. 이러한 점에서 disulfide 결합을 가진 導電性 중합체를 나일론 66칩과 블랜딩 방사하여 섬유화하는 방법은 계절의 구애를 받지 않는다는 점에서 주목할 만 하다[11]. 도전성 중합체는 식 (5)와 같이 표시되며 헥사메탈렌디아민, dithiopropionyl chloride 및 adipoyl chloride를 계면 중합법으로 공중합

시킨 copolyhexamethyene dithiopropionadipamide(copoly-HDA)이다.



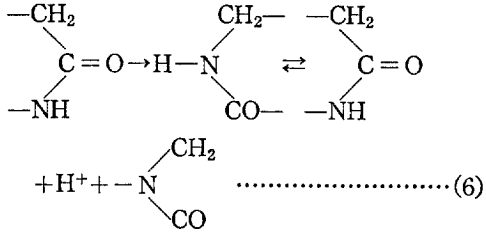
(5)

Copoly-HDA와 나일론 66칩을 블랜딩 방사하여 얻어진 섬유의 比抵抗値를 Table Ⅳ에 표시했다. 나일론 66에 비하여 훨씬 작은 비저항치를 나타내고 있음으로써 그 제전 효과가 기대된다.

Table Ⅳ. Copoly-HDA와 나일론 66을 블렌딩 방사한 섬유의 물성

혼 합 비(%)		비 저 항 (Ω-cm)	융 점 (°C)
Copoly-HDA	나일론 66		
2	98	1.1×10^{9}	260
3	97	1.1×10^{9}	254
5	95	8.6×10^{7}	254
0	100	1.0×10^{12}	265

나일론의 도전 기구는 Baker와 Yager[12]에 따르면 수소 결합으로부터의 수소 원자[양자(陽子)]의 이동에 의한 일종의 이온 전도에 의해서 설명된다 [식 (6)]. 그러나



(6)

Copoly-HDA는 polyhexamethylene adipamide에 비하면 연쇄중의 극성기의 농도가 덜 하므로 단순한 이온 전도에 의해서는 비저항치의 감소를 설명하기는 어려울 것이다. 그러므로 copoly-HDA가 제전성을 띠우는 것은 disulfide결합이 Fig. 6과 같이 pleated sheet 내에서 유사짝 2중 결합을 이룸으로써 전자 전도성을 띠우게 되는 것에 기인하는 것인지도 모른다.

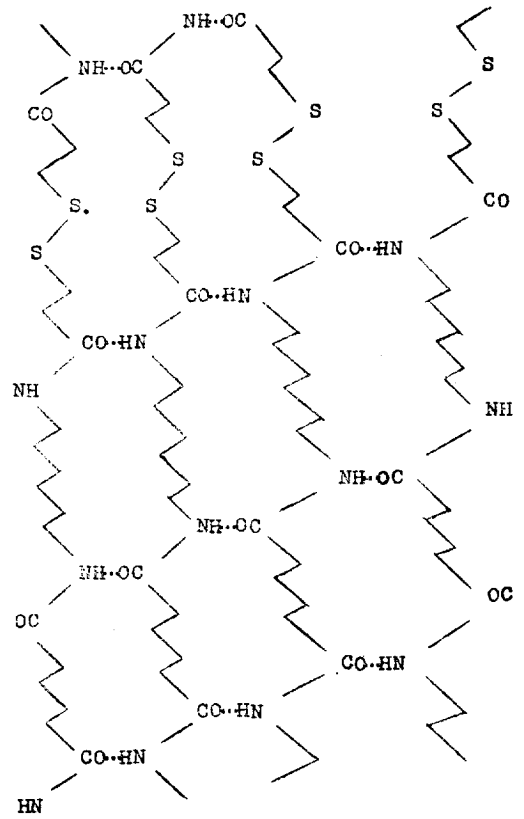


Figure 6. Copoly-HDA의 단위 segment내에 있어서의 연쇄의 배열.

Ⅳ. 난연성(Ⅰ)

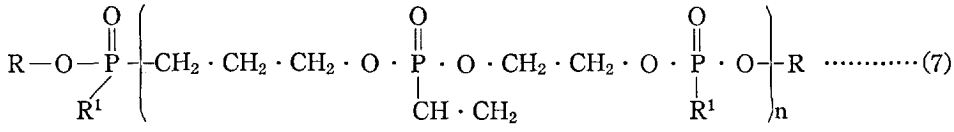
우리는 난연성 섬유를 Table Ⅴ[13]와 같이 분류할수 있는데 불꽃에 대한 저항은 (1), (2)및 (3)의

Table Ⅴ. 난연성 섬유의 분류

(1) 불연성 섬유(Fire-proof fiber) 석면, 유리 섬유, 특수 금속 섬유 등으로 대표되는 무기질 섬유
(2) 방염 섬유(Flame-proof fiber) Polybenzimidazole 섬유(PBI), 방향족 폴리아미드 섬유(Nomex), 페놀섬유(Kynol), Polytetrafluoroethyene 섬유(Teflon)
(3) 난연 섬유(Flame-retardant fiber) Modacryl섬유, 염화비닐섬유, 난연제 블렌딩 방사품, 난연후처리 방사품

순으로 저하하나 섬유로서 갖추어야 할 성질은 역으로 충실해진다. 이 Ⅳ에서는 (3), Ⅴ에서는 (2)에 대해서 쓰기로 한다.

PET 섬유의 난연화에는 염소, 브롬 등을 함유하는 含할로겐 화합물을 도입하는 방법 외에 함燐화합물을 도입하는 방법, 또 할로겐과 인과를 동시에 도입하는 방법이 알려져 있다. 또한 PET 섬유에 인 등의 난연화 원소를 도입하는데는 원료인 폴리에스테르를 합성하는 단계에서 함인 화합물 등을 공중합시키거나 첨가물로 가한 다음 방사하는 방법과 섬유, 포 등과 같은 형태의 것을 후가공하는 방법이 있다. 梶 등[14]은 뒤의 방법, 즉, PET 포에 식 (7)과 같이 표시되는 vinyl phosphonate oligomer(VPA) [Fyrol 76 (Stauffer 사)]를 전자선 조사에 의하여 그라프트 중합시켜 열에 안정한 내구성 난연화포를 얻었다.



……(7)

단 R : $-CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ R^1 : 알칼기

분자량 : 500~1,000 인 함량 : 22.5%

VPA 그라프트포의 인 부가율과 한계 산소 지수(limiting oxygen index, LOI)와의 관계를 Fig. 7에 표시한다. 원 폴리에스테르포의 LOI는 18.5인데 인 부가율이 12.5%이면 LOI는 26.5까지 증가한다. 실용적으로는 폴리에스테르에 대한 난연제의 필요량은 인 5% 정도인 것으로 되어 있는데 이것은 VPA 무게 증가율 23% LOI 25에 해당한다. Granzow와 Cannelongo[15]는 PET에 赤燐을 혼합하고 이것을 유리 섬유포에 積層시키고 나서 그 연소성을 조사한 결과 LOI는 적인의 함유율의 제곱근에 비례해서 증대한다는 것을 밝혀냈다(Fig. 8).

그러므로 이 관계는 함인 방염제를 폴리에스테르 섬유에 처리했을 때에 방염제의 섬유 내에 있어서의 분포 상태를 추정해 내는 한 방법으로 이용될 수 있겠다.

한편 PET의 열분해는 식 (8)에 따라 2단계로 일어나는 것으로 생각된다.

$$\text{중합체} \xrightarrow{v_1} \text{비휘발성 생성물} \qquad \xrightarrow{v_2} \text{휘발성 생성물} \quad \cdots\cdots(8)$$

제 1 단계 v_1은 중합체 연쇄의 1차적 결합의 절단을 수반하는 반면 제 2 단계 v_2는 1차 분해 생성물을 더 분해시켜 휘발성 생성물로 화하게 함을 나타낸다. Granzow 등[16]은 인 존재하에서 PET의 LOI의 증가와 열분해 속도의 감소 사이

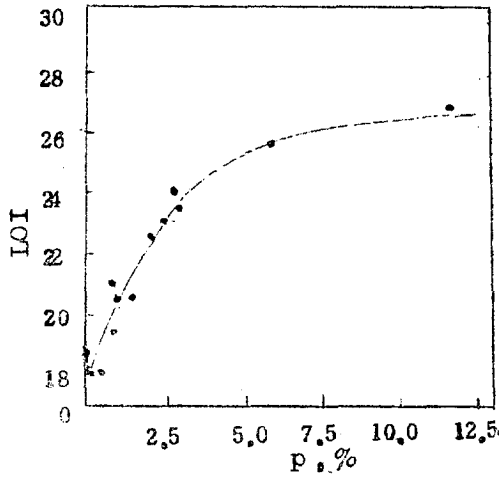


Figure 7. 인이 폴리에스테르포의 LOI에 미치는 영향.

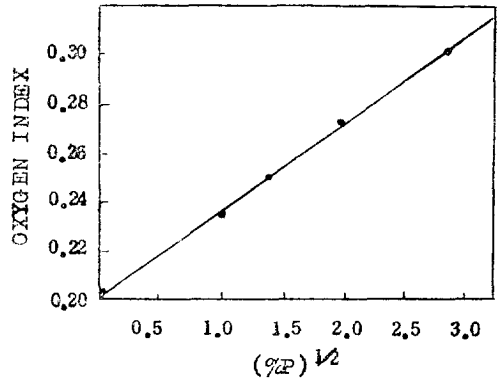


Figure 8. 인의 농도의 제곱근 대 LOI의 플롯.

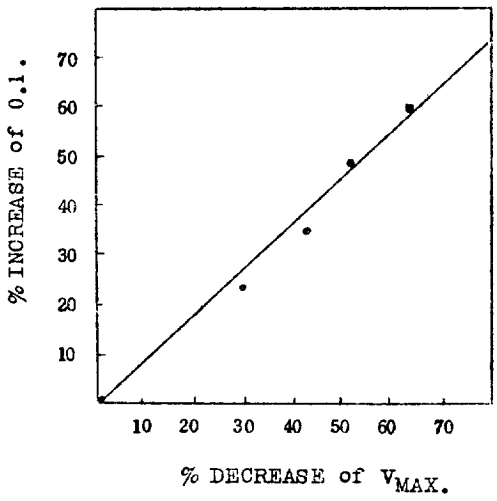
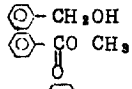
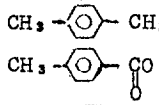
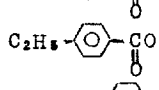
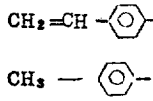
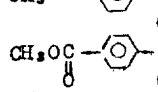
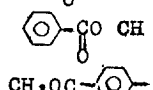
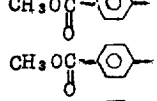
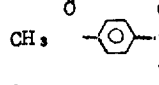
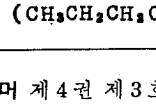
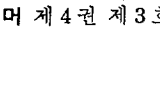


Figure 9. 상이한 인 농도에 있어서의 극대 열분해속도의 상대 감소치대 LOI의 상대 증가치의 플롯.

에는 상관성이 있음을 보고하고 있는데(Fig. 9) 이것은 PET 내에서 인은 凝縮相 난연 작용을 한다는 것으로 해석할 수 있다.

Inagaki 등[17]은 PET 포에 대한 할로겐화 phosphonate의 난연 효과를 조사하기 위하여 tripropyl phosphate(Ⅰ), tris (2, 3-dichloropropyl) phosphate(Ⅱ) 및 tris(2, 3-dibromopropyl) phosphate(Ⅲ)의 난연 작용에 있어서의 인 및 할로겐의 역할을 검토했다. 그들이 폴리에스테르포와 위의 (Ⅰ), (Ⅱ) 및 (Ⅲ)화합물로 처리된 포로부터 생성된 비가스물을 가스 크로마토그래피와 spectrometry에 의해 분석한 결과를 Table Ⅳ에 제시한다. 폴리에스테르포로부터의 주생성물은 벤조산 에스테르, terephthal산 에스테르 및 ketone이다. 화합물 (Ⅰ)로 처리된 포로부터의 분해 생성물은 tripropyl phosphate를 제외하고는 폴리에스테르포로부터 분해 생성물과 유사

Table Ⅵ. 비가스 생성물의 분석

혼 합 물	상대 peak 면적, %			
	원 포	(Ⅰ)처 리 포	(Ⅱ)처 리 포	(Ⅲ)처 리 포
	6.9	18.9	55.7	72.7
	25.9	19.3		
	1.6	8.7	8.2	12.6
	4.9	5.8		
	3.6	3.6		
	1.6	1.3		
	13.5	9.5	0.7	4.4
	15.7	8.5	23.0	2.4
	15.2	3.5		
	3.5	1.6		
	2.9	2.3	2.2	
	4.0	3.4	5.1	7.2
$(CH_3CH_2CH_2O)_3PO$		11.6		

하긴 하나 benzyl alcohol이 증가하고 벤조산 에스테르와 케톤이 감소하고 있음을 보게 된다. 또한 화합물 (Ⅱ)와 (Ⅲ)으로 처리된 포에 있어서는 분해 생성물의 조성에 현저한 변화가 있음을 보게 되는데 다량의 벤질 알코올이 검출되고 있는 반면에 벤조산 에스테르와 케톤은 찾아 볼 수 없다. 따라서 화합물 (Ⅱ)와 (Ⅲ)의 첨가는 폴리에스테르의 열분해 과정을 변화시키는 것으로 보인다. 즉, 벤질 알코올은 아마도 인산에 의한 산 촉매 aldol 축합 반응에 의하여 방향성 케톤으로부터 생성되는 것으로 생각되며 이러한 알돌 축합 반응은 난연성을 높이는 데 기여하고 이 때 할로겐 원소는 인산염의 증발을 억제하여 난연 효과를 촉진시키는 것으로 보인다.

한편 난연 효과가 있는 원소나 기를 함유하는 단위체로부터 난연성이 있는 개질 폴리아미드와 copolyamide가 합성될 수 있다(Table Ⅶ)[18]. 구조상으로 개질된 폴리아미드의 합성을 위해서 쓰이는 단위체 중에서 가장 흥미있는 것은 인을 함유하고 있는 것들로서 폴리아미드의 난연제로서 그 효과가 큰 것으로 입증되고 있다. 주쇄중에 2가의 황을 갖는 폴리아미드는 좋은 열및 광 안전성을 갖는 것으로 알려지고 있다. 그러나 개질제를 단순히 첨가제로만 사용하는 경우에는 용융 방사시에 개질제의 농도가 클 때 곤란성이 야기되며, 구조상으로 개질된 폴리아미드를 합성하는 데는 제조 원가 상승이 필연적으로 수반되는 결점이 있다. 뿐만 아니라 결정화도의 감소와 섬유의 기계적 성질의 손상이 생길 수도 있다.

Ⅴ. 난연성(Ⅱ)

난연성이란 불연성과 달라서 연소 조건에 따라서는 타버리지만 착화하기 어렵거나 불꽃이 전파하기 어려우므로 초기 소화(消火)에 기여하여 재해 방지면에서 크게 공헌할 수 있다는 점에서 연구의 방향도 난연화에로 지향되고 있는 것이 현실이라 하겠다. 그러나 현재 잘 알려지고 있는 섬유용 소재로서의 폴리에스테르, 나일론 및 아크릴은 용융 또는 수축하는 성질로 말미암아 의류로 사용했을 때 화상을 보다 심하게 입게하는 경우가 종종 있다. 따라서 비용융

Table Ⅶ. 폴리아미드의 난연성을 개선하는 개질제

개 질 제 의 종 류	개질 Parameter	용 도
$R-P(=O)(C_6H_4COOH)_2$+디아민	P	난 연
$C_6H_5P[(CH_2)n-NH_2]_2$+diacid : n=2−12	P	〃
$R^1-P(=O)(C_6H_4COOH)_2$ 또는 $R^2-P(=O)(CH_2CH_2COOH)_2$ + $R^3-P(=O)(C_6H_4NH_2)_2$ 또는 $R^4-P(=O)(CH_2CH_2CH_2NH_2)_2$	P	〃
$C_6H_5P(=O)(CH_2CH_2COOH)_2$+헥사메틸렌디아민 (카프롤락탐 존재 또는 부재하)	P	〃
$CH_3-P(=O)(C_6H_4NH_2)_2$+diacid	P	〃
$CH_3-P(=O)-(C_6H_4COOH)_2$+디아민	P	〃
$S(-R-NH_2)_2$+diacid	S	열산화의 안정

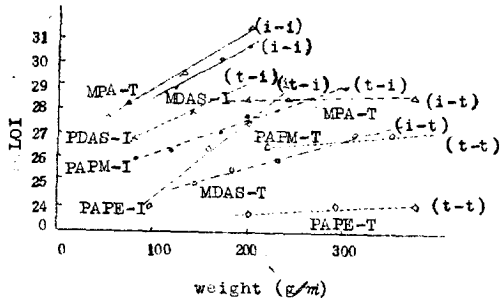
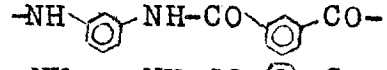
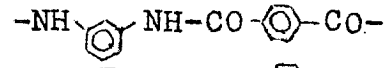
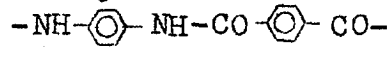
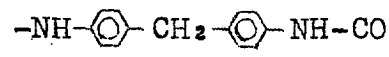
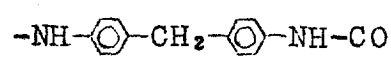
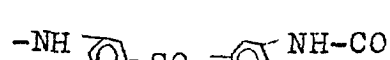
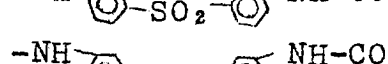
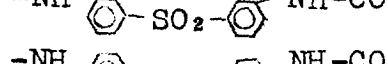
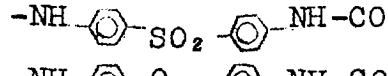
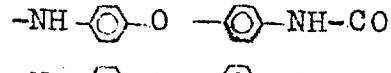


Figure 10. 방향족 폴리아미드의 LOI.

성인 난연성 섬유의 개발이 요망되고 있다. 비용융성이라는 입장에서 난연성을 생각할 때 중합체의 방향족화와 3차원화가 고려되는데, 섬유에의 성형성을 생각한다면 용해성이 매우 중요한 요소가 되므로 실제로는 용해성이 있는 방향족 폴리아미드가 이러한 목적에 가장 잘 맞는 중합체로 생각되는 것이다.

Fig. 10에 자기 소화성을 갖는 여러가지 전방향족 폴리아미드에 관하여 두께를 달리하는 거름 종이상 시료의 LOI를 측정한 결과를 보인다[20]. Fig. 10으로부터 LOI는 시료의 무게에 따라 크게 달라짐을 알 수 있는데, 무게가 큰 것일수록 LOI가 커지므로 연소하기 어려움을 표시하고 있다. 또한 중합체 구조를 디아민 및 디카르복시산의 이성체인 iso-iso(i-i), iso-tere (i-t) 또는 tere-iso(t-i) 및 tere-tere(t-t)의 세가지로 분류하여 Fig. 10을 고찰해 보면 i-i가 가장 기울기가 급한 데다 LOI도 높아 연소하기 어렵다는 것을 나타내고 있다. 이에 반하여 t-t는 직선의 기울기는 거의 볼 수 없으며 시료의 LOI도 낮아 연소하기 쉬움을 나타내고 있다. 또한 i-t 또는 t-i는 대체로 i-i와 t-t의 중간 영역에 속하며 직선의 기울기와 LOI도 양자의 중간이다. 그러나 자세히 살펴 보면 t-i쪽이 i-t보다

Table Ⅶ. 전방향족 폴리아미드의 난연성

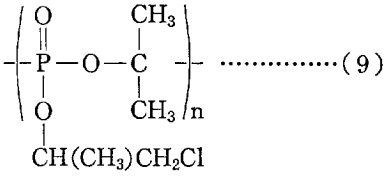
중합체 기호	중합체 구조	형식	LOI[a]	Td(°C)[b]
MPA-I		i-i	31.0~31.5	385
MPA-T		i-t	28.5	378
PPA-T		t-t	28~32	448
PAPM-I		t-i	27.5	368
PAPM-T		t-t	26.5	368
MDAS-I		i-i	30.5~31.5	394
MDAS-T		i-t	26.0	36.0
PDAS-I		t-i	29.0~30.0	382
PAPE-I		t-i	27.5	378
PAPE-T		t-t	25.0	436

a) 시료 무게 200g/m²

b) TG 분석치(5°C/min., 공기중)

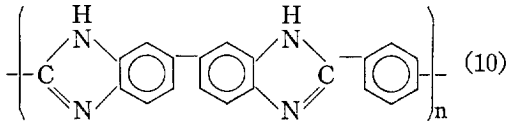
난연성이 다소 나은 경향을 표시하므로 디아민 성분보다도 디카르복시산 성분을 이소체로 하는 것이 난연성을 높이는 데 유리한 것으로 생각된다. 이 원인으로는 명확하지는 않으나 주쇄가 직선성이고 강직한 것 보다는 굴곡된 것이 분자 내 가교가 쉽고 탄화물을 만들기 쉽기 때문이 아닌가 추정된다. 한편 Fig. 10으로부터 무게 200g/m^{2}에 있어서의 LOI를 구한 것을 중합체의 구조 및 열분해 개시 온도와 함께 Table Ⅶ에 표시한다. 내열성 데이터와 난연성 데이터를 비교해 보면 난연성과 내열성 사이에 아무 관련성도 볼 수 없다. 예컨대, 테레프탈산 디클로리드를 사용한 중합체쪽이 이소프탈산 디클로리드를 사용한 것 보다 거의 모두가 내열성은 나으나 난연성은 도리어 못하며, 디아민 성분에 있어서도 좋은 것이 내열성은 나으나 난연성은 못하다. 즉, 자기 소화성 전방향족 폴리아미드에 있어서는 내열성과 난연성 사이에는 상관성이 없으며 분자 구조가 열산화를 받았을 때 보다 탄화물을 형성하기 쉬운 것일수록 난연성이 좋다고 할 수 있겠다.

전방향족 폴리아미드에 식 (9)와 같은 지방족 polyphosphonate를 P로 따져서 1.0wt% 첨가하여 원사 개질하면 LOI-B가 22.0 이상인 내구성 방염 섬유를 제조할 수 있다는 최근의 보고도 있다[21].



(9)

현재 시판되고 있는 전방향족 난연성 폴리아미드 섬유로는 Nomex(du Pont)가 있는데 그 LOI는 0.28이다. 방염성 섬유로서는 Vogel과 Marvel[22]의 연구 결과를 토대로 하여 Celanese에서 발전시킨 polybenzimidazole(PBI)[23](LOI : 0.41)이 군용 및 우주 탐험용으로 개발되었다 [식 (10)], (Fig. 11).



(10)

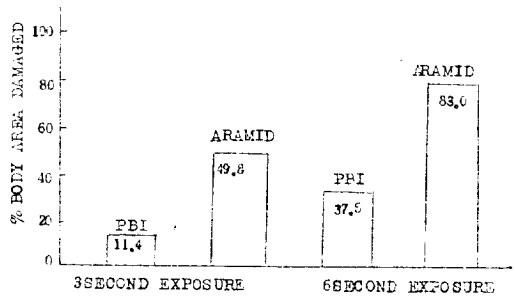


Figure 11. Fuel-fire-pit 시험 결과

Ⅵ. 결 언

합성 섬유의 개질 대상으로는 흡습성, 제전성, 난연성, 광택, 태, 염색성, 항균성, 필링방지 등 수없이 많으나 흡습성, 제전성 및 난연성의 부여는 특히 시대의 요구라 할 수 있다. 또한 제전성은 전도성(電導性)과 흡습성의 동시 개질의 입장에서 난연성은 함인 방향족 중합체에 그 연구의 바탕이 각각 다루어져야 한다는 생각 속에서 이 글은 이루어졌다.

참 고 문 헌

1. 松谷浩一, 합성 섬유의 개질 연구—최근의 동향—, 섬유와 공업(일본), **5**, 464-476(1972).
2. 岡田 昭, 내외의 개질 섬유, 纖學誌(일본), **29**, p. 321-327(1973).
3. 淸造 剛, 櫛橋久木, 메틸 치환 Piperazine Polyamide의 두 세가지 성질, 纖學誌(일본), **32**, T312-314(1976).
4. L. Credali, A. Chiolle, and P. Parrini, Reverse Osmosis Properties of Poly(trans-2,5-dimethylpiperazine fumaramide) Films, *Polymer*, **13**, 503-506(1972).
5. 緖方直哉, 흡습성 합성 섬유의 분자 설계, 纖學誌(일본), **32**, p. 142-149(1976).
6. N. Qgata, K. Sanui, and J. Wada, Novel Synthesis of Inclusion Polyamides, *Polymer Letters*, **14**, 459-462(1976).
7. 大口正勝·井桁規 二·安村友秀, 촉매에 의한 폴리에틸렌 테레프탈레이트 섬유에의 2

단법 그라프트 중합, 纖學誌(일본), **35**. T 28-36(1976).
8. 岡田紀夫, 방사선에 의한 합성 섬유의 후가공, 纖學誌(일본), **34**, p. 120-131(1978).
9. 標葉二郎·矢野茂明, 합성 섬유의 최근의 정전 방지 처리, 섬유와 공업(일본), **2**, 393-399(1969)
10. S. P. Hersh, The Electrostatic Characteristics of Textile Materials, *Polymer-Plast. Technoi. Eng.*, **3**, 29-48(1974).
11. 曺煥·許萬宇·鄭元圭, 제전성 합성 섬유의 실험실적 제조, 한국 섬유공학회지, **16**, 1-7 (1979).
12. W. D. Baker and W. A. yager, The Relation of Dielectric Properties to Structure of Crystalline Polymers. Ⅱ. Linear Polyamides, *J. Amer. Chem. Soc.*, **64**, 2171-2177 (1942).
13. C. Z. Carrol-Porozynski, Fabric Flammability: New Testing Methods and Equipment, *Textile Inst. Ind.*, **9**, 188-194(1971).
14. 梶加名子·大倉啓·岡田紀夫, 전자선을 사용하는 *Vinyl Phosphonate Oligomer*의 그라프트 중합에 의한 폴리에틸렌 테레프탈레이트포의 난연화, 纖學誌(일본), **35**, T 80-89(1979).
15. A. Granzow and J. F. Cannelongo, The Effect of Red Phosphorus on the Flammability of Poly(Ethylene Terephthalate), *J. Appl. Polymer Sci.*, **20**, 689-701(1976).
16. A. Granzow, R. G. Ferrillo, and A. Wilson, The Effect of Elemental Red Phosphorus on the Thermal Degradation of Poly (Ethylene Terephthalate), *J. Appl. Polymer Sci.*, **21**, 1687-1697(1977).
17. N. Inagaki, H. Onishi, H. Kunisada, and K. Katsuura, Flame Retardancy Effects of Halogenated Phosphates on Poly (Ethylene Terephthalate) Fabric, *J. Appl. Polymer Sci.*, **21**, 217-224(1977).
18. E. M. Pearce, S. W. Shalaby, and R. H. Barker, Flame Retardant Polymeric Materials, Vol. 1, Chapt. 6, M. Lewin, S. M. Atlas, and E. M. Pearce, Plenum Press, New York, 1975.
19. J. A. Zapp, gr., Stabilized Polyamides Containing Cupric Acetate, Cupric Chloride, and 2-Mercaptobenzothiazole, U. S. Patent, 3, 308, 091 (1967).
20. 田中伊都郎·渡邊一雄, 방향족 폴리아미드의 구조와 난연성과의 관계, 纖學誌(일본), **35**, T257-263 (1979).
21. 田中伊都郎·加藤康夫·渡邊一雄, 함인 폴리머에 의한 방향족 폴리아미드 섬유의 내염성(耐炎性)의 개량, 纖學誌(일본), **35**, T 264-272 (1979).
22. H. Uogel and C. S. Marvel, Polybenzimidazoles, New Thermally Stable Polymers, *J. Polymer Sci.*, **50**, 511-539 (1961).
23. R. H. Jackson, PBI Fiber and Fabric Properties and Performance, *Textile Res. J.*, **48**, 314-319 (1978).