

纖維高分子의 化學的 改質

Chemical Modification of Fiber Forming Polymers

洪 性 一*

緒 論

합성섬유 고분자는 천연섬유 고분자에 비하여 여러가지 장점을 지니고 있으나 반면 천연섬유에 비하여 흡습성이 작고 마찰시에 대전성을 뛴다든가 난염성 등의 단점을 지니고 있다. 또한 1970년대의 두차례에 걸친 유류파동으로 천연자원의 절약, 기존 자원의 활용, 고부가가치화 하는 문제 가 대두되어 새로운 고분자소재의 발전에 힘쓰는 한편 기존 고분자의 개질, 기능화하는 기술혁신 의 시대를 맞게 되었다.

합성섬유고분자의 개질목적은 친수성의 부여, 제전성의 향상, 염색성, 난연성, 내열성, 항필링 성, 내광성, 태(態) 등의 향상이며 이러한 특성을 고분자에 부여시키는 방법은 물리적 방법과 화학적 방법으로 이루어 진다¹.

섬유고분자의 개질은 종래에는 고분자형성 이후에 개질시키는 경향이었으나 최근에는 고분자가 어떤 특성을 지니게끔 단량체로부터 분자설계하는 방법이 행하여지고 있다.

섬유고분자의 화학적 개질은 주로 관능기의 화학적반응을 이용하고 있으며 단량체 속에 함유되어 있는 관능기의 반응성을 이용하는것 또는 기존 고분자에 반응성기를 도입시켜 반응성고분자로 하고 여기에 특수기능기를 붙이는 방법이 채택되고 있다. 개질에 이용되는 관능기의 종류는 많으며 개질목적에 따라 반응기를 적의 선택함으

로서 여러 유형의 기능성을 갖는 고분자로 개질시킬 수 있다.

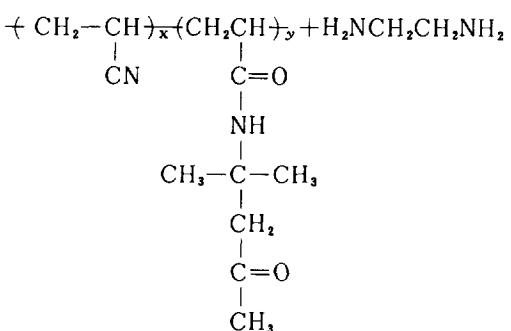
본고에서는 저자가 근년에 연구한 PAN, PET의 개질에 관한 기 발표 논문의 일부를 총괄하여 소개하고자 한다.

폴리아크릴로니트릴의 개질

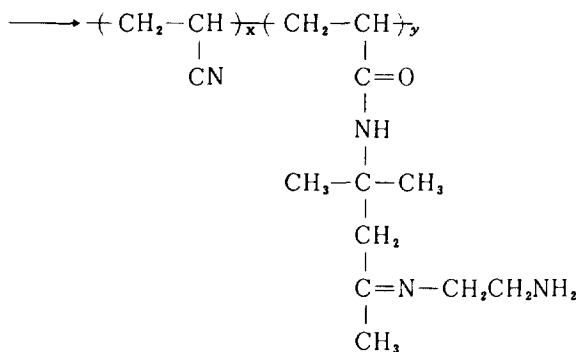
PAN의 화학적개질은 니트릴기의 반응성을 이용하거나 또는 공단량체를 AN과 공중합시키고 공단량체의 반응을 이용한 개질이 행하여지고 있다. 개질의 목표는 주로 흡습성의 향상, 염색성, 제전성, 난연성의 향상에 역점을 두고 있다.

Diacetone Acrylamide(DAAM)에 의한 개질²

PAN의 염색성과 흡습성을 개선하기 위하여 diacetone acrylamide를 AN과 공중합시키고 또 그 공중합체를 에틸렌디아민과 반응시켜 Schiff's base의 형성과 함께 측쇄에 1급아미노기를 도입시켰다.



* 서울大 工大 纖維工學科(Sung Il Hong, Department of Textile Engineering, College of Engineering, Seoul National University, Seoul 151, Korea)



AN과 DAAM의 공중합반응조건은 Table 1과 같으며 얻어진 공중합체의 점성도는 DAAM의 몰비가 증가할수록 감소하는 경향을 보였다.

Schiff's base 형성반응은 공중합체를 DMF에 녹이고 에틸렌디아민과 60°C에서 5시간 반응시켰다. 얻어진 폴리머의 Orange II에 대한 염색성은 Fig.1과 같다. Fig.1에서 DAAM의 몰비가 증가할수록 AN-DAAM 공중합체 및 Schiff's base 형성공중합체에 있어서 염색성이 크게 향상된 것을 볼 수 있다. Fig.2는 공중합체의 흡습성을 나타내며 역시 공중합체속의 DAAM의 몰비가 증가할수록 수분율이 증가함을 볼 수 있다.

한편 얻어진 공중합체의 인장강도는 Table 2와 같다. Table 2에서 공중합체 중의 DAAM의 양이 증가할 수록 인장강도는 감소함을 보여 준다.

2-Hydroxyethyl Methacrylate (HEMA) 와 Methacryloyl Chloride-Polyethyleneglycol Monostearate 축합물에 의한 개질³

AN과 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_2=$

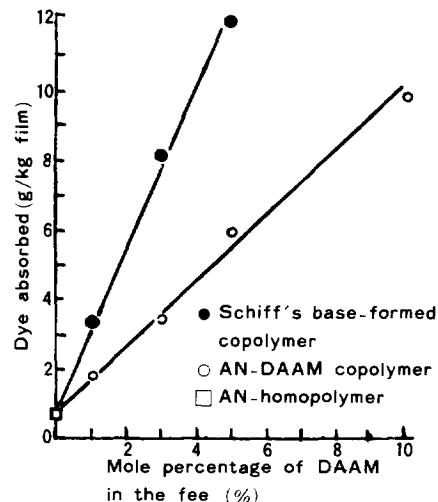


Fig. 1. Linear relation between dye absorbed in polymer film and mole percentage of DAAM in the feed.

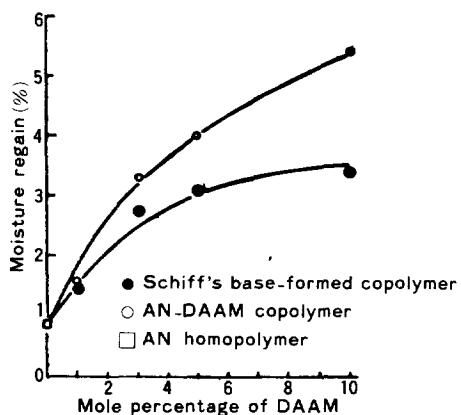


Fig. 2. Moisture regain depending on mole percentage of DAAM in the feed.

Table 1. Synthesizing Condition of AN-DAAM Copolymers

Polymer No.	AN (ml)	DAAM (g)	AIBN as initiator (mg)	DMF as solvent (ml)	AN : DAAM mole ratio	Reaction temp. (°C)	Reaction time (hrs)
0	0.2mole 13.2	0	32.5	50% sol'n 11.1	100 : 0	63±2	20
1	"	0.002mole 0.3402	33.0	50% sol'n 11.5	100 : 1	"	"
2	"	0.006mole 1.0190	33.4	50% sol'n 12.2	100 : 3	"	"
3	"	0.01mole 1.6923	33.9	50% sol'n 12.5	100 : 5	"	"
4	"	0.02mole 3.3897	38.6	50% sol'n 14.7	100 : 10	"	"

$C(CH_3)COO(CH_2CH_2O)_nCOC_1H_{31}$ 등과 공중합시켜 얻어진 공중합체의 수분율은 Table 3과 같다. 특히 PEG-monostearate로 개질된 것은 제전성의 향상을 볼 수 있었다.

Sodium Allyl Sulfonate (SAS) 및 Sodium Methallyl Sulfonate (SMAS) 와의 공중합⁴

AN과 SAS, 및 SMAS와 공중합시켜

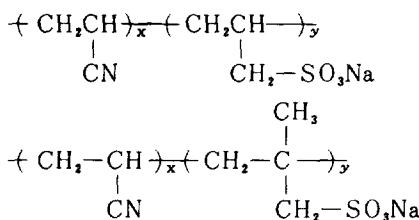


Table 4와 같은 공중합조성을 알고 이들의 수분율, 염색성을 조사하여 Figs. 3, 4에 나타내었다.

한편 공중합체의 인장강도는 Table 5와 같으며 일반으로 공단량체성분이 증가할 수록 인장강도는 저하하는 현상을 보였다. 또한 대전성은 Table 6에 나타내었다.

AN과 allylsulfonate, methallyl sulfonate의 공중합체에 있어서 메틸기의 영향이 약간 있는 것으로 평가됐다.

Table 2. Tensile Strength of Polymer Films

Polymer No.	Tensile strength (kg/cm ²)	Polymer No.	Tensile strength (kg/cm ²)
0	875.0		
1	868.6	1'	848.2
2	846.8	2'	875.0
3	862.2	3'	801.4
4	767.9	4'	761.4

* 1', 2', 3', 4' represent Schiff's base-formed copolymers

Table 3. Moisture Regain of Modified Polyacrylonitrile

Copolymers	Mole ratio	Moisture regain(%)
Acrylonitrile β -Hydroxyethyl methacrylate	1 : 0.01	1.6
" Methacryloyl chloride-polyethylene glycol monostearate	1 : 0.01	1.77
" " 1 : 0.05	3.84	

Table 4. Copolymer Composition

Copolymer No.	Copolymer composition			
	x/y	Mole percentage* of modifier	$d[M_1]$	Theoretical Mole percentage of modifier
SAS- 1	54.47	1.84	71.93	1.39
SAS- 2	39.00	2.56	47.35	2.11
SAS- 3	29.41	3.40	36.40	2.75
SAS- 4	19.56	5.12	24.56	4.07
SMAS- 1	84.53	1.18		
SMAS- 2	42.00	2.38		
SMAS- 3	23.26	4.30		
SMAS- 4	20.24	4.94		

* Mole percentage of modifier is expressed by

$(\frac{M_2}{M_1} \times 100)$, where (M_1) : mole of AN,

$[M_2]$: mole of Modifier

Table 5. Tensile Strength of Polymer Films

Polymer No.	Tensile strength (kg/cm ²)	Polymer No.	Tensile strength (kg/cm ²)
PAN	748.0		
SAS-1	529.6	SMAS-1	625.0
SAS-2	659.7	SMAS-2	564.1
SAS-3	590.6	SMAS-3	645.6
SAS-4	603.7	SMAS-4	595.6

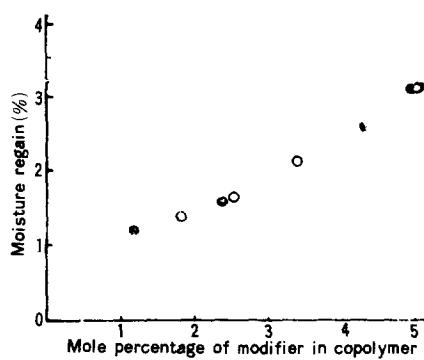


Fig. 3. Moisture regain depending on mole percentage of modifier in copolymer.

○ ; AN-SAS copolymer

● ; AN-SMAS copolymer

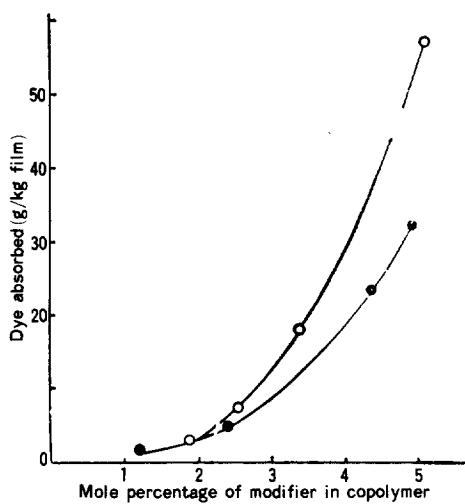


Fig. 4. Relation between dye absorbed in polymer film and mole percentage of modifier in copolymer.

Dye; Crystal Violet

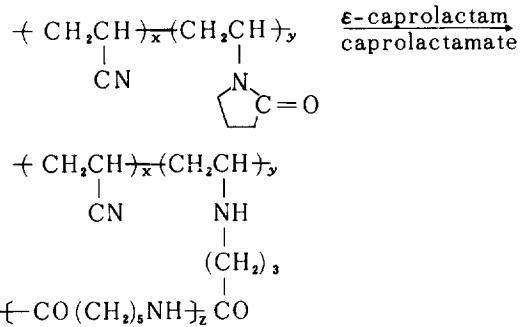
- ; AN-SAS copolymer
- ; AN-SMAS copolymer

PAN에의 ϵ -Caprolactam의 음이온 그라프트 공중합

PAN의 물성 개선의 일환으로 PAN에 caprolactamate ($MgBr \cdot N(CH_2)_5 CO$)를 개시제로 하여 ϵ -caprolactam을 음이온개환그라프트 공중합시켰다.

우선 AN과 비닐피로리돈의 공중합체를 만들고

여기에 개시제와 함께 ϵ -caprolactam을 DMF 속에서 25°C에서 20시간 반응시켜 그라프트 공중합체를 얻었다.



얻어진 폴리머의 inherent viscosity는 Table 7과 같으며 pyrrolidone의 몰비가 증가할 수록 또한 그라프트 중합체와 그라프트 효율이 클수록 점성도는 높아졌다. 얻어진 그라프트 공중합체의 수분율 및 염색성을 Fig.5, Fig.6에 나타냈다.

한편 AN-pyrrolidone 및 이들의 그라프트 공중합체의 대전성과 인장강도는 다음 Tables 8, 9와 같다.

특히 인장강도는 그라프트 공중합체가 AN-pyrrolidone 공중합체 보다 높음을 알 수 있다.

N-Vinyl Pyrrolidone, Glycidyl Methacrylate (GMA) 및 N-(2-hydroxyethyl) Methacrylamide 와의 공중합

AN과 N-vinyl pyrrolidone (VP), GMA 및 N-

Table 6. Anti-Static Properties of Polymer Films

Polymer No.	Electro static field; 10,000V		Charged voltage; 870V		Temp.	RH
	Charged voltage (V)	Half life (sec)	Electro static field (v)	Half life (sec)		
PAN	1260	211.	7800	over 600	27.5	34
SAS-1	1180	37.5	7800	194.6	30.0	34
SAS-2	1260	12.3	8850	29.6	30.0	34
SAS-3	1260	40.8	8000	204.8	29.5	33
SAS-4	1260	20.3	7850	77.6	29.5	33
SMAS-1	1260	13.6	8600	37.9	29.0	32
SMAS-2	1180	11.8	8600	35.4	29.5	34
SMAS-3	1100	7.6	9000	27.0	29.5	34
SMAS-4	1020	9.4	8950	20.9	29.5	35

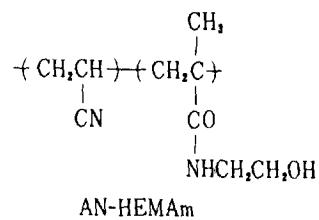
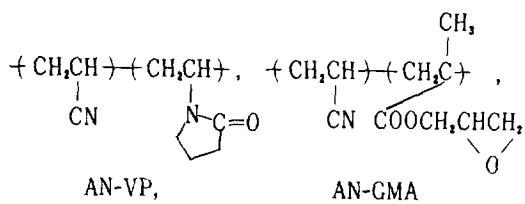


Table 7. Inherent Viscosity of AN-VP Copolymers and Graft Copolymers

Polymer No.	η_{inh}	Polymer No.	η_{inh}
0	1.42	1'	1.85
1	1.46	2'	1.97
2	1.48	3'	2.11
3	1.54	4'	2.33
4	1.78	5' - 1	2.35
5	1.83	5' - 2	2.42

Table 8. Antistatic Properties of Polymer Films

Polymer No.	Electro static field ; 9500V	
	Charged voltage(V)	Half life(sec)
0	520	206.4
1	520	61.7
2	420	46.1
3	420	30.2
4	340	26.0
5	420	22.5
1'	600	155.6
2'	520	132.7
3'	600	116.6
4'	600	94.3
5' - 1	420	52.0
5' - 2	520	49.3

(temp. 26°C, R.H. 43%)

Table 9. Tensile Strength of Polymer Films

Polymer No.	Tensile strength (kg/cm ²)	Polymer No.	Tensile strength (kg/cm ²)
0	730.2	1'	433.0
1	340.6	2'	427.8
2	310.9	3'	459.6
3	320.1	4'	486.1
4	300.7	5' - 1	651.8
5	275.6	5' - 2	884.2

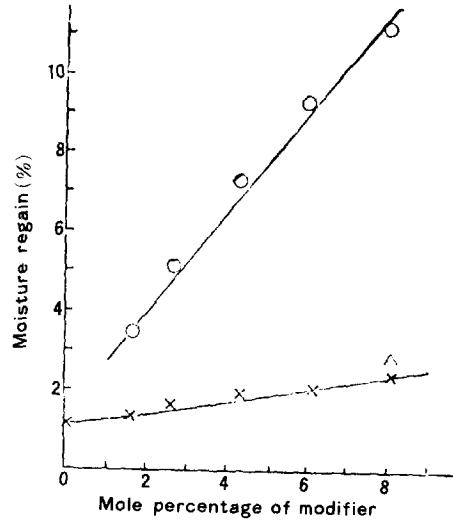


Fig. 5. Moisture regain depending on mole percentage of modifier in copolymer.
 ○; AN-VP copolymer, ×; graft copolymer,
 △; 5' - 2

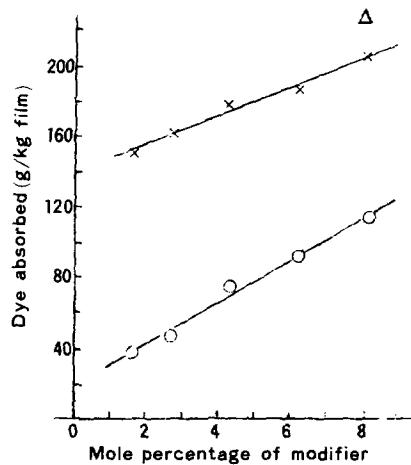


Fig. 6. Linear relation between dye absorbed in polymer film and mole percentage of modifier in copolymer.
 ○; AN-VP copolymer, ×; graft copolymer,
 △; 5' - 2

(2-hydroxyethyl) methacrylamide (HEMAm) 를 공중합시켜 각각의 공중합체를 얻고 이들의 점성도 및 수분율을 Figs. 7, 8에 나타내었다.

또한 acid orange II에 대한 염색성은 Fig. 9에 나타내었다. 염색성은 AN-HEMAm > AN-VP > AN-GMA > PAN 순으로 좋은 결과를 얻었다.

한편 얻어진 공중합체의 인장강도를 Table 10에 나타내었다. 대체로 순수 PAN보다 공중합체의 인장강도가 저하되었다.

N-Methacryloyl-D,L-Valine에 의한 개질⁷

Methacryloyl chloride와 D,L- α -valine을 5~10°C에서 NaOH 수용액을 적가하면서 반응시켜 N-methacryloyl-D,L- α -valine (MAV)을 합성하고 이것과 AN을 공중합시켰다.

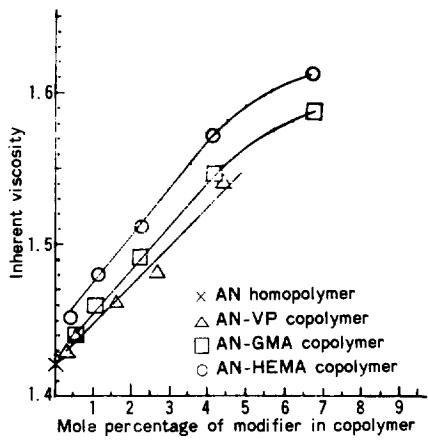


Fig. 7. Inherent viscosity depending on mole percentage of modifier in copolymer.

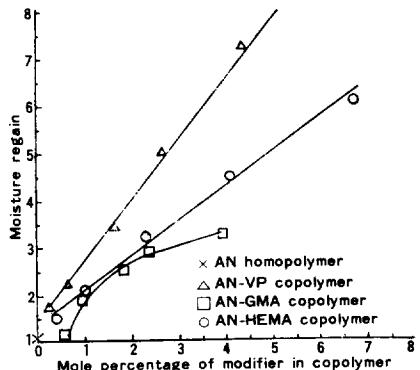
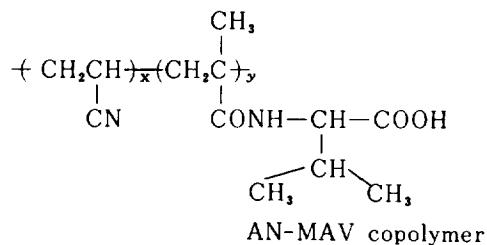


Fig. 8. Moisture regain depending on mole percentage of modifier in copolymer.



AN-MAV의 composition은 Table 11과 같으며 인장강도는 Table 12와 같다.

또한 acid scarlet에 대한 염색성은 Fig. 10에 나타냈는데 공중합체속의 MAV 함량이 많을수록 염색성은 향상됨을 알 수 있다.

PET의 개질⁸

PET의 화학적개질은 易染性, 제전성, 흡습성, 난연성 향상에 목표를 두고 있으며 최근에는 전방향족 폴리에스테르의 개발에 역점을 두고 있다.

Chloromethylated Copolyester의 Trimethylamine과의 반응⁹

Methyl p-hydroxybenzoate(MHB)와 EG, DMT를 축합시켜 개질 PET를 합성하고 이것을 필름으로 하여 chloromethylation 시키고 이어서 트리메틸아민과 반응시켜 개질PET를 합성하였다.

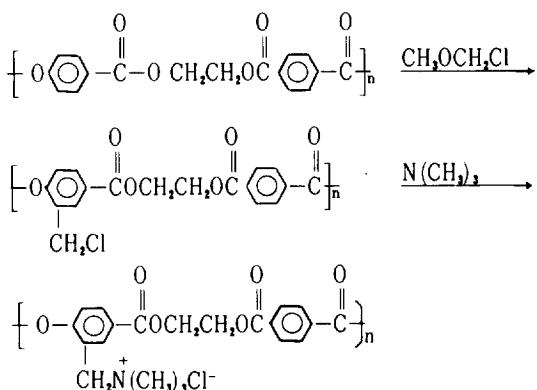


Fig. 11은 MHB로 개질한 copolyester(OBA)의 클로로메틸레이온화시켜 얻은 결과이며 염소함량이 증가하다 감소하는 것은 생성된 chloromethyl기가 분자간 반응에 의하여 가교되어 염소가 빠지는 것으로 생각된다.

개질 copolyester의 수분율과 염색성은 Fig. 12

및 Fig.13에 나타내었다. 특히 염색성은 아민화된 코폴리에스테르에 있어서 acid orange II에 대한 염착성이 현저히 증가함을 볼 수 있다.

Bisphenol S, Isophthalic Acid에 의한 개질체의 아민화¹⁰

폴리에스테르에 bisphenol S, isophthalate 구조를 함유하는 copolyester BPS, copolyester IPA를 합성하고 각기 chloromethylation 시키고 다시 trimethylamine과 반응시켜 아민화 하였다.

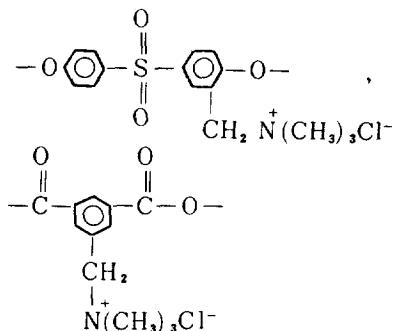


Table 10. Tensile Strength of Copolymer Films

Polymer No.	Tensile strength (kg/cm ²)	Polymer No.	Tensile strength (kg/cm ²)	Polymer No.	Tensile strength (kg/cm ²)
AN-0	730	GM-1	483	EA-1	689
VP-1	546	GM-2	460	EA-2	524
VP-2	483	GM-3	322	EA-3	430
VP-3	440	GM-4	310	EA-4	390
VP-4	310	GM-5	300	EA-5	380

Table 11. Feed and Copolymer Composition

No.	Feed composition of AN/MAV (mole ratio)	Copolymer composition			AN/MAV (mole ratio)
		C	H	N	
1	19.95	63.06	6.71	20.37	7.39
2	1.50	56.66	6.81	11.58	0.944
3	1.05	55.84	7.03	10.46	0.633
4	0.50	55.28	7.18	9.34	0.362

Table 12. Tensile Strength of Homopolymer and Copolymers

Code No.	PAN	Co1	Co2	Co3	Co4
Tensile strength	388.63	372.63	358.71	350.46	345.33

Fig.14는 chloromethylated PET의 염소함량을 나타내며 Fig.15는 개질 PET의 수분율을 Fig.16에 acid orange II에 대한 염색성을 나타내었다.

PET에 N-vinyl pyrrolidone의 그라프트

공중합¹¹

PET 필름을 벤질알코올을 팽윤제로 전처리 하

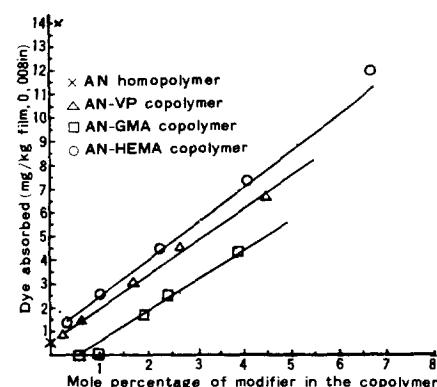


Fig.9. Relation curve between dye absorbed in polymer film and mole percentage of modifier in the copolymer.

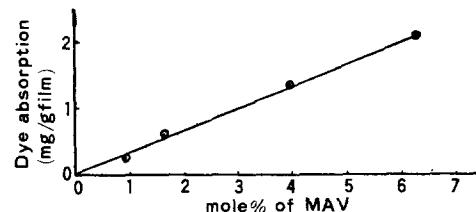


Fig.10. Dye absorption of homopolymer and copolymers.

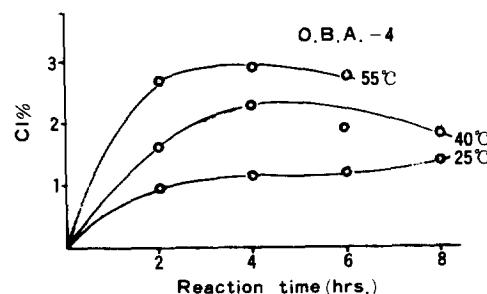


Fig.11. Chlorine content vs. reaction time curve during chloromethylation.

고 BPO, 또는 ceric ammonium nitrate(CAN)을
개시제로 하여 N-vinyl pyrrolidone을 그라프트
공중합시켰다.

그라프트 수率은 Fig.17, 18에 나타낸다.

한편 40°C, 60°C, 90°C에서 반응시간에 따른
graft yield를 Fig.19에 나타냈으며 graft yield
%에 따른 수분율을 Fig.20에 나타내었다.

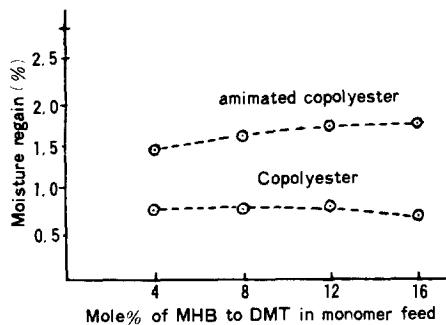


Fig. 12. Moisture regain of copolyester and aminated copolyester OBA.

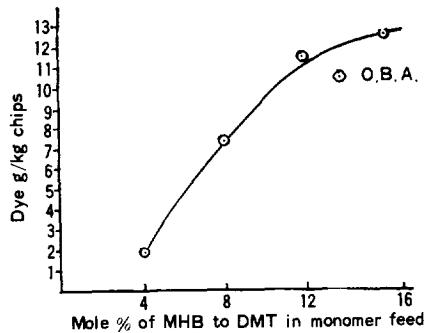


Fig. 13. Dye absorbed in aminated copolyester OBA.

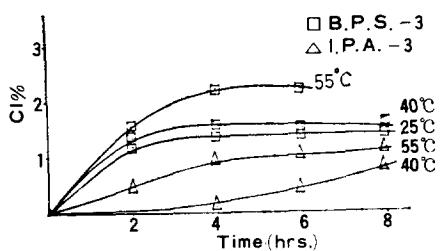


Fig. 14. Chlorine content vs. time curve during chloromethylation.

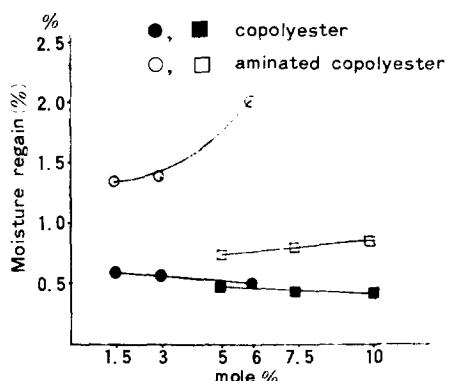


Fig. 15. Moisture regain of copolymers and aminated copolymers (BPSI ○ and IPA □).

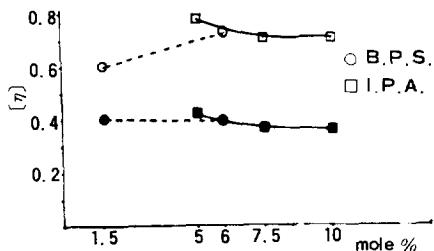


Fig. 16. Intrinsic viscosity of copolyester (○, □) and aminated polyester (●, ■).

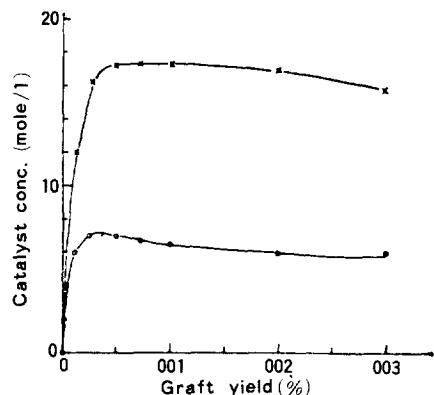


Fig. 17. Graft yield percent of NVP upon the polyester film vs. catalyst concentration in the reacting solution for two catalysts.
Pretreatment : benzyl alcohol/H₂O (50/50v/v), 2hr. at 150°C
Reaction : cat., NVP 4M/1 in aq. 40% AcOH, 24 hrs. at 40°C

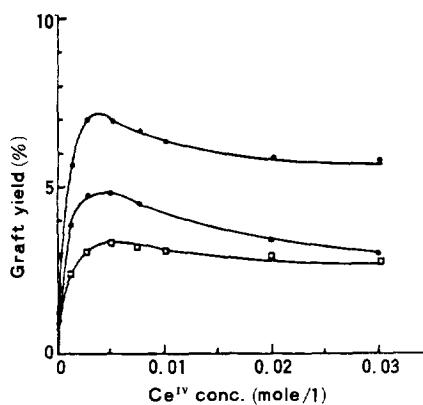


Fig. 18. Graft yield per cent of NVP upon the polyester film vs. Ce^{IV} concentration in the reacting solution for different NVP concentrations.

Pretreatment : benzyl alcohol, 2 hrs at 150°C
Reaction : NVP in aq. 40% AcOH, 24 hrs. at 40°C
□ 1M/l ● 2M/l ○ 4M/l

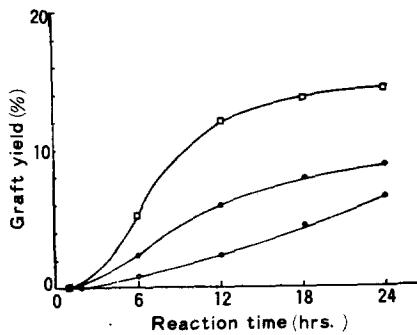


Fig. 19. Graft yield percent of NVP upon the polyester film vs. reaction time for various reaction temperature.

Pretreatment : benzyl alcohol, 2 hrs at 150°C
Reaction : Ce^{IV} 0.003mole/l, NVP 4M/l in aq. 40% AcOH,
○ 40°C ● 60°C □ 90°C

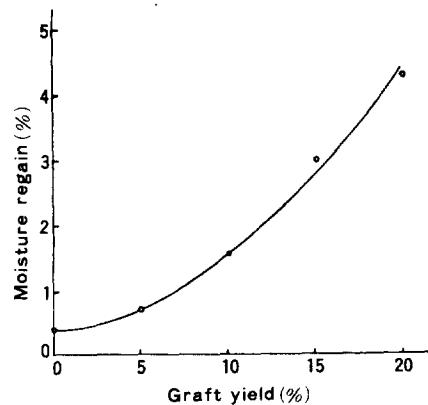


Fig. 20. Variation of moisture regain with graft yield percent.

参考文献

1. 홍성일, 한국섬유공학회지, 20, 51(1983).
2. 홍성일, 조원호, 한국섬유공학회지 12, 12(1975).
3. 홍성일, 한국섬유공학회지, 14, 20(1977).
4. 홍성일, 이남순, 한국섬유공학회지 15, 9 (1978).
5. 최수명, 홍성일, 한국섬유공학회지 17, 55 (1980).
6. 강병길, 홍성일, 한국섬유공학회지 17, 18 (1980).
7. 최창남, 홍성일, 한국섬유공학회지 20, 1 (1983).
8. 홍성일, 화섬, 61, 14(1984).
9. 최진오, 홍성일, 이상욱, 한국섬유공학회지, 19, 9(1982).
10. 최진오, 홍성일, 문철남, *Polymer(Korea)*, 6, 256(1982).
11. 박정우, 홍성일, 한국섬유공학회지, 21, 17(1984).