

말레익안하이드라이드 공중합체를 이용한 셀룰로스 섬유의 방염효과

서영삼, 우종형, 윤기종

단국대학교 섬유공학과

Dye resist effect of maleic anhydride copolymers.

Young Sam Seo, Jong Hyung Woo, Kee Jong Yoon

Department of Textile Engineering, Dankook University, Seoul, Korea

1. 서 론

면섬유 제품에 다양한 색상 및 자연스럽고 화려한 무늬를 부여하기 위해서 기존에는 여러 가지 실의 합사, cross dyeing, 특수날염, 스페이스 염색, 멜란지사 등을 이용하였다. 그러나 기존의 방법들은 색상 및 무늬가 제한되며, 유행색에 신속한 대처가 어렵고, 수작업에 의존해야 하는 경우도 있으며, 특히 멜란지사를 이용하는 경우 많은 양을 생산하여야 하기 때문에 다품종 소량생산이 불가능하다. 한편 방염제를 부분적으로 처리하는 방법을 활용하면 연속공정으로 생산할 수 있으며, 또한 다품종 소량생산도 가능할 것으로 생각된다.

면섬유를 반응염료로 염색하는데 있어 방염효과를 얻기 위해서는 염료와 반응하는 면섬유의 하이드록시기를 봉쇄하여 염착 좌석을 제거하거나, 반응염료와 반응하여 염료를 불활성화 시키거나, 염료의 침투를 방해하여 염료가 섬유에 접근하는 것을 방지하여야 한다. 말레익안하이드라이드는 반응성이 큰 고리 화합물이며 면섬유의 하이드록시기와 반응하여 에스테르형 결합을 이룰 수 있어 염착좌석을 쉽게 제거할 수 있다. 또한 고분자로 만들 경우 분자량이 높은 중합체는 표면에 주로 결합을 이룰 수 있으므로 염료의 접근을 막을 수 있어 방염 효과를 얻을 수 있을 것이라고 생각된다. 본 연구에서는 poly(maleic anhydride-co-vinyl acetate)의 분자량에 따른 방염효과를 확인해 보았다.

2. 실 험

Maleic anhydride(MAn)는 덕산화학의 1급 시약을 chloroform에서 재결정하여 사용하였다. vinyl acetate(VAc)는 Junsei Chemical Co.(Japan)의 1급 시약을 진공 증류하여 중합금지제를 제거한 후 사용하였다. N,N'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN)은 Junsei Chemical

Co.(Japan)의 1급 시약을 메탄올에서 재결정하여 사용하였다. 면편성물은 금오텍의 코마사 30's 1×1 rib 편물을 사용하였다. 염료는 Cibacron Red HB, Cibacron Yellow HR (Ciba Special Chemicals, Switzerland)을 사용하였으며, 나머지 시약 및 용매는 덕산화학 및 삼전 순약의 1급 시약을 별도의 정제과정 없이 사용하였다.

다양한 분자량의 poly(maleic anhydride-co-vinyl acetate), poly(MAn-co-VAc)를 합성하기 위해 단량체의 조성비를 다르게 하여 중합하였다.¹⁾ 톨루엔을 용매로 하여, 질소를 1시간 동안 주입한 다음 질소 분위기 하에서 70℃에서 4시간 동안 중합하였다. 중합이 완료된 반응물은 디에틸에테르에 침전시킨 후, 여과하여 60℃에서 24시간 동안 진공건조 하였다. 공중합체의 분자량은 GPC를 사용하여 PS standard를 기준으로 상대 분자량을 측정하였다.

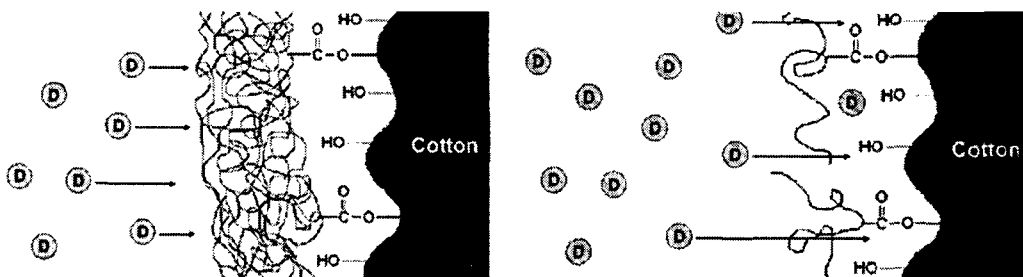
방염제의 처리는 각 분자량별로 10 wt% 용액을 만들어 wet-pickup 100%로 padding하였으며, 85 ℃에서 3분간 예비건조를 한 다음 170℃에서 3분간 열처리하였다.

염색은 Cibacron Yellow HR, Cibacron Red HB 염료를 사용하여, 5% o.w.f, Na₂SO₄ 70g/l, Na₂CO₃ 20g/l 를 사용하였으며, 액비는 20:1이었다. 염색은 60℃에서 90분간 하였으며, 염색 시작 30분 후에 Na₂CO₃를 투입하였다.

3. 결과 및 고찰

전보에서 보고한 것과 같이 poly(MAn-co-VAc)는 물 속에서 가수분해되어 poly(MA-co-VAc)가 되며, 일정 온도 이상에서 열처리를 하게 되면 다시 고리 안하이드라이드 구조가 생성된다(scheme 1)¹⁾. 또한 이 고리 안하이드라이드는 촉매와 함께 열처리하게 되면 셀룰로스의 -OH기와 반응하여 에스테르형 결합을 이루게 된다(scheme 2)¹⁾. Scheme 3은 각각 분자량이 낮을 때와 높을 때에 고분자 사슬의 길이에 따른 염료 차단 효과를 나타낸 그림이다. 분자량이 높을수록 사슬의 길이가 길어져 가공시 면섬유 내부로의 침투가 어렵기 때문에 표면에서 주로 반응이 일어나므로 표면에서 염료가 침투하는 것을 차단할 수 있으며, 고분자 사슬의 길이가 긴 것은 짧은 것에 비해 표면에서 염료의 침투를 더욱 효과적으로 막을 수 있을 것이라고 생각된다. 한편 분자량이 낮은 가공제의 경우 가공시 면섬유 내부로 침투하는 가공제의 양이 많기 때문에 상대적으로 표면에서 반응하는 가공제의 양이 적으며, 또한 고분자 사슬의 길이도 짧기 때문에 염색시 염료의 차단효과가 떨어질 것으로 생각된다.

Table 1은 전보에서 사용한 것과 같은 조건으로 중합한 고분자의 분자량을 나타낸 표이다.¹⁾ Fig. 1-3은 각각 분자량에 따른 K/S값을 염료별로 나타낸 것이다. yellow의 경우 방염



Scheme 3. Schematic of the effect of molecular weight on dye resist effect (left: high molecular weight, right: low molecular weight).

Table 1. GPC molecular weight data of P(MAn-co-VAc).

Monomer feed mole ratio	GPC molecular weight		
	M _n	M _w	M _w /M _n
MAAn / (MAAn + VAc)			
0.1	8,100	13,400	1.65
0.3	10,300	16,300	1.59
0.5	7,200	11,300	1.57
0.7	5,600	8,500	1.51
0.9	2,200	3,300	1.51

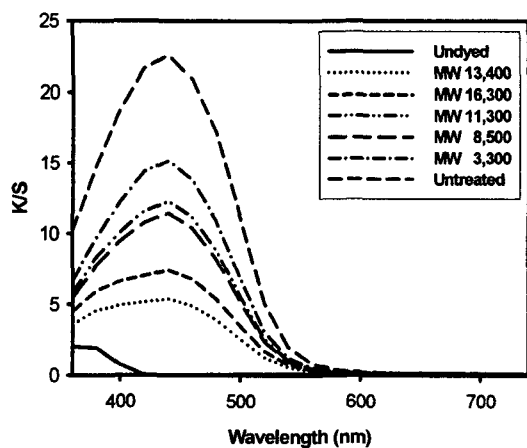


Fig. 1. K/S data of cotton dyed after treatment with poly(MAn-co-VAc) (dye: Cibacron Yellow HR, dyeing conditions: 5% o.w.f dye, 70g/l Na₂SO₄, 60°C×30min, then with 20g/l Na₂CO₃ added and dyeing continued at 60°C for 90min, liquor ratio 20:1).

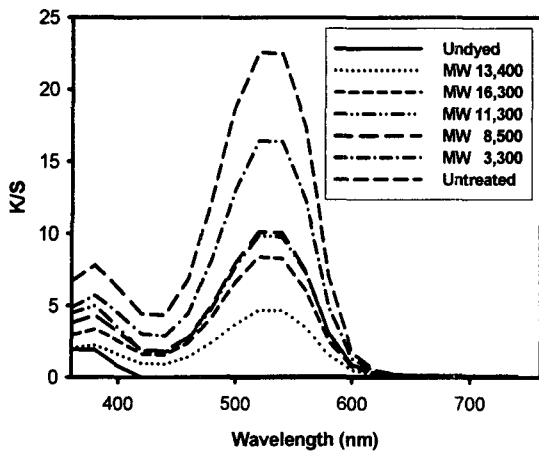


Fig. 2. K/S data of dyed cotton to poly(MAN-co-VAc) (dye: Cibacron Red HB, dyeing conditions: same as above).

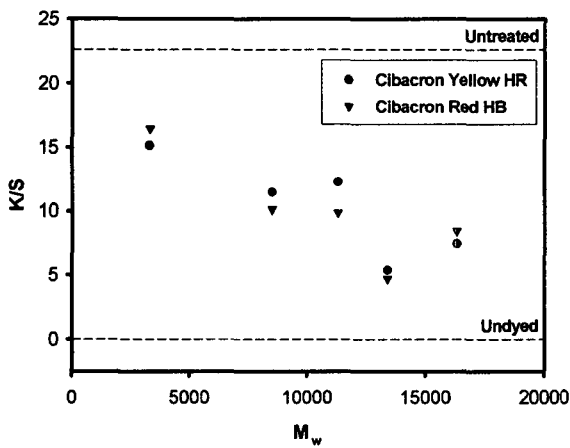


Fig. 3. The effect of M_w on K/S data of cotton dyed after treatment with poly(MAN-co-VAc) (• Cibacron Yellow HR, wavelength: 440 nm, ▼ Cibacron Red HB, wavelength: 520 nm).