

放射線利用에 依한 섬유 改質의 動向

崔 載 鎬

韓國原子力研究所

(접수: 1976. 11. 20)

1. 序 論

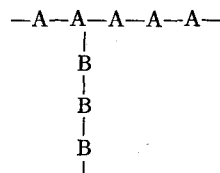
天然섬유에는 wash & wear성 또는 permanent press성을 더하고 합성섬유에는 制電性 親染性과 親水性 등을 더하여 준다면 바로 理想的인 섬유가 될 것이다. 이 所望은 오랜 꿈이기도 하다. 섬유의 改質目標가 여기에 있고 이런 꿈의 實現을 위하여 지난 20餘年間 이 方向의 研究가 꾸준히 계속되어 왔다.

三大合成섬유인 Nylon, polyester, Acrylonitrile 등에 代置되는 新섬유의 發見이란 期待하기가 어렵기에 研究는 既存섬유의 改質方向으로 置重되어왔다. 이 중에서도 原섬유의 長點을 保存한채 短點만을 補完키 위한 方法이 優先되었다. 이것은 改良된 섬유를 製造한다기 보다는 섬유 乃至 織布의 表面을 處理하여 改質하자는 것이 研究方向이라는 것이다.

化粧板이나 合板의 美粧塗裝過程에서 溶媒에 녹인 resin이 塗裝되고 熱硬化된다. 이때에 美粧目的도 있거니와 保護目的이 크다. 硬化過程에서 溶媒가 蒸發되어 害로움을 주고 작은 energy level의 熱을 쓰므로 resin 끼리의 架橋結合은 이루어 졌으나 合板이나 金屬板等 基質과 resin間의 結合은 物理的結合인 弱한 接着力에 不過하다. 剝離되지 않는 半永久的인 塗裝法이 없을까? 上記結合을 化學結合으로 할수 있다면 우리 日常環境에서의 機械的, 物理的作用力으로 이化學結合이 끊어질수는 없다. 알기쉬운 卑近한 例로서 美粧合板을 들었는데 여기에서는 塗料의 性質이나 完成된 製品에 對한 感觸이나 帶電性이니 등이 까다롭게 要求되지를 않는다. 이런 過程을 섬유의 表面改質으로 생각을 옮겨보자 먼저 앞에서 말한 resin과 섬유間의 接着力에서 따져볼때 섬유에서는 製品에 對하여 家庭洗濯 50回 以上에 견디느냐? 常時陽地下에서 着用하여 耐光性이 있느냐?

着脫衣時의 帶放電이 除去되고 原섬유의 長點들이 保存되어있느냐? 는 등 매우 苛酷한 要求條件들이 羅列되

면서 改質이 이루어져야 한다. 目的하는 性質의 resin을 만들고 찾고 選擇하는것은 姑捨하고 苛酷한 條件에 견디는 接着力이 되기 위하여 化學結合으로 하여 보자는것이 改質過程에서 가장 重要한 課題가 되는 것이다 그間 resin과 섬유分子間에 化學反應이 試圖되었다. 이 結果로 섬유의 本質이 變質弱화되고 resin도 所期의 性質을 잃게 되었다. 다음에는 섬유의 製造過程에서 새로 要求되는 resin을 追加하여 共重合을 하여 보았다. 結果는 期待外의 第3 性質이 나타났다. 우리가 바라는것은 第1 (原섬유의 長點)과 第2 (原섬유의 短點을 補完하는)가 함께 나타나는 性質이다. 다시말하면 共重合에서는 $-A-A-A$ (原섬유高分子)와 resin $-B-B-B-$ 이 $-A-A-A-B-B-A-A-A-B-$ 와 같이 Block polymer가 되어 完全히 A性도 아니고 B性도 아닌 第3의 C性이 된다는 것이다. A性과 B性이 서로 個性을 살리면서 結合하는 方法은 바로 graft 共重合이다.



여기서 $-A-A-A-$ 를 back bone $-B-B-B-$ 를 branch라고 부른다. back bone에 radical이 생기게하고 branch는 monomer로서 出發한다면 이 graft共重合은 成功的으로 이루어지는 것이다.

이리하여 接着力을 化學結合으로 만들기 위하여 熱化學反應을 試圖하였다가 잘 안되어 結局은radical initiation에 의한 方向으로 이 중에서 다시 graft共重合으로 歸着되었다.

radical을 發生시키는데에는 化學的, 紫外線, 放射線(γ , X, 粒子線) 등이 利用된다. energy level이 平均化學結合力 4eV를 넘으려면 흔히 쓰이는 紫外線 2537Å ($\approx 5eV$) 以上이어야 한다. energy의 量 보다는 energy level의 高低가 radical 發生의 難易를 支配한다.

合板의 塗裝이나 섬유의 表面處理에서나 우리는 resin과 基質間의 接着을 化學的으로 結合시키자는게 첫째의 課題가 되었다. 그래서 radical에 의한 化學反應으로 誘導되고 다시 initiator로서 放射線으로 歸着되게 되었다.

섬유의 表面處理에 의한 改質方向에서 먼저 原섬유의 長點을 保存하자는 命題가 있다. 이 命題를 지키기 위하여서는 最終形態가 copolymer (Block)가 아닌 grafted copolymer가 되어야 한다는 것은 앞에서 指摘하였다.

grafted copolymer를 얻는데에 化學的(peroxide法)인 方法이 아닌 放射線法을 쓰는 優位性이 있는가? 이의 答은 이 解説을 通하여 길게 論議되므로 讀者들의 判斷에 맡기기로 하면서……

過去 10餘年間 實驗室에서는 化學的方法으로 graft重合을 試圖하였다. 그러나 嚴密한 分析結果로 따져보면 block polymer의 生成이 主가 된다는것을 알게 되었다 그리하여 graft重合은 放射線을 利用하는것이 有利하다는 結論에 到達하게 된것이다.

放射線을 利用하여 graft重合을 시킬때에 必要한 線量이 1~4 Mrads가 된다. Co⁶⁰의 감사線의 線量率이 10⁶rads/hr 정도이므로 照射時間이 數時間이나 걸리므로 實用化乃至 工業化에로의 展望이 어두웠다. 그런데 1965年頃에 工業用 電子加速器가 市販되기 시작하였다. 미국의 High Voltage Engineering에서 나오는 500 KeV 20mA의 ICT 500은 最大 10⁷rads/秒의 線量率을 가지므로 감사線에서의 數時間이 秒以內的 短時間으로 되었다.

이처럼 放射線이 energy level이 높은 優位點이 있는 反面에 量的인 確保面에서는 在來式인 石油 石炭에 의한 化學 energy와 比肩되기가 힘들다.

筆者가 數年前에 某自動車 Tire 工場의 依頼를 받고 고무의 加硫過程을 살펴 보았다. 熱硬化過程에서 낮은 energy level 때문에 熱線의 透過力이 작아서 Tire의 表面은 硬化되었으나 內部에서는 거의 生硫黃이 그대로 남아있는 것을 보았다. 試片(4cm×8cm) 하나를 Co-60 감마선(1000 Ci, 2×10⁶rads/hr)을 쬌어 完全하게 硬化시키는데에 成功하였다. 그런데 작은 試片의 硬化에 所要인 照射時間이 無慮 600時間이었다. 그 工場에서의 熱硬化에 의한 生産能力은 日産 1000個 以上이라는 것이다. 勿論 이 比較에서는 放射線의 所要量을 주리기 위한 架橋劑라던가 大線量率의 加速器等을 例外視하였지만……

여기에서 付記하여 두고싶은것은 電子加速器의 出現으로 線量率은 1000배나 늘었지만 透過力에서는 電磁波

와 粒子의 差가 있어서 電子線(粒子)의 透過力은 거꾸로 1/100로 떨어진다. (勿論 電子의 energy level이 높아지면 透過力이 向上되지만……)

如何든 放射線의 不足하였던 線量率이 解決되었는데, 透過力은 未洽하여, 結局은 放射線의 利用은 얇은 膜의 硬化方向으로 展開되고 普及되게 되었다.

여기에 安성맞춤인것이야말로 美粧合板의 表面塗裝의 硬化, 電線被覆의 硬化 그리고 섬유의 表面의 改質處理에서의 硬化가 된다.

graft重合에 의한 섬유의 改質研究는 지난 20餘年間 계속되었고 미국 구라파 소련 일본 등에서 많은 研究論文과 함께, 最近에는 다투어서 許多한 特許들을 公開하고 있다. 公開된 特許속에 숨어있는 技術的인 know-how 들은 branch polymer가 될 monomer의 선택 乃至 2種以上 monomer의 組合比, 重合條件 過程의 順序 등이 된다.

2. graft重合과 섬유改質의 昨今

Nylon과 polyester 섬유의 代表的인 短點인 帶電性이다. 이의 制電加工用 monomer로 試圖된것이 methoxy-dodeca ethylene oxy methacrylate 또는 methacrylic acid였다.

polypropylene staple에 對하여 Chloromethyl Styrene을 擇하여 易染되게 하였다.

Tire cord用 Nylon에 對하여 acrylonitrile 또는 butadiene을 graft시켜 고무와의 接着力을 向上시켰다.

Nylon 布를 Styrene으로 處理하여 撥水性을 갖게 하였다.

實用化되어 市販되고 있는 一例로서 Styrene으로 處理하여 接着力 染着性 捺染性 등을 向上시킨 Teflon이 있다.

Nylon 天幕布地에 Styrene을 graft시켜 防水加工하여 實用化 한것은 CANADA가 처음이다.

acrylic acid를 主로하여 適合한 條件을 찾아서 polyester에 對하여 親水性 制電加工에 成功한 日本의 帝國人網社는 電子加速器(300 KeV, 25 mA)를 使用하여 工業化 하였다.

Argon plasma를 利用하여 氣相의 acrylic acid를 polyester布에 graft 시키고 homopolymer를 완전히 抑制하여 製品化한 미국의 Surface Active Corp.의 業績도 特記할만하다.

N-methylol acrylamide를 써서 綿 polyester 混紡布에 對하여 防汚, 親水兩性을 向上시켜 工業化한 미국

의 Deering-Milliken社는 年産 數百萬 meter의 製品을 내고 있다.

이와같은 事業들은 放射線의 量的인 確保 原料의 經濟性등이 漸次 解決되어 간다는 證左가 된다. 各國에서 그리고 섬유製造業界마다 各己 技術的인 know-how 追求를 爲하여 盡力하고 있는 것이 現實이라 할수 있다.

3. graft重合과 反應速度

섬유를 形成하는 高分子物質들은 結晶 狀態를 이루고 있는 것이 大部分인데 이 製造過程에서 延伸되어 이 結晶化가 增加한다. Amorphous한 部分의 넓이가 자꾸 減少한다. 이 非結晶部에 monomer가 침투하여 原 섬유에서 생긴 Radical과 만나 branch polymer는 계속하여 生長한다. 이 生長되어가는 polymer radical의 易動度는 鈍化되어 停止反應速度는 減少된다. (gel effect) 同時 照射法條件下에서는 섬유에 생기는 Radical 外에 monomer 自體의 radical initiation도 있어서 homopolymer를 形成한다.

homopolymerization 域에서는 停止反應速의 減少가 grafted polymer radical域보다는 덜하다. homopolymer를 抑制키 위한 適切한 方法은 氣相의 monomer로 하면 서로 만나는 頻度는 無視할수 있게 된다. graft만을 增進시키기 위하여 앞서 말한 非結晶部를 增加시켜야 한다. 膨潤劑가 必要하여진다. 또 다른 方法으로서 섬유만을 空氣中에서 前照射하여 radical은 섬유만 갖게 하므로써 homopolymer 生成의 機會를 없애는 것이다. 섬유中에 radical은 생겼지만 끝내 branch와 만나지 못한 것은 照射가 끝난 한참後에 結合機會를 찾는다 (post effect)이 post effect가 있는 反應系에서도 照射後의 過程에서 反應溫度의 依存性等을 살펴주어야 한다

monomer의 易動度는 原섬유 polymer radical에 비하여 매우 크다. 이것은 反應系가 局所化 된다는 뜻이다. 卽 이 反應系에서의 graft 重合速度는 局所化된 素體積內에서의 monomer 농도에 依存함을 알수 있다. monomer의 擴散係數가 重要な 因子가 된다. 均一相에서 이루어지는 bulky한 重合反應과는 對照的인 것을 볼수 있다.

섬유表面에 放射線에 의해서 radical이 생겼다. 膨潤劑作用에 의해서 monomer가 들어오는 길도 더놓았다. 이 radical들은 monomer를 만나는대로 graft 重合이 되어 生長한다. 이렇게 生長된 grafted polymer radical은 그 易動度가 制限되어 停止反應(kt)의 機會가 작다. 따라서 branch polymer의 길이가 자꾸 길어진다.

前에 指摘한 gel effect가 된다. 이렇듯 全過程을 통하여 停止速度가 줄어드는 것은 生長速度가 커져서 좋으나 이 때문에 homopolymerization이 促進되어 이것과의 競爭이 시작되어 究局에서는 graft重合率은 減少하게 되는것이다.

여기서 溫度를 上昇시켜보자 monomer의 擴散率이 커진다. 生長이 커진다 그러나 生長된 radical의 易動度마저 빨라지면 停止反應機會가 커진다.

radical의 初期發生過程은 溫度에 無關하지만 重合過程에서는 溫度依存性이 分明하지만 處理條件의 順序나 環境如何에 따라 長短을 有效하게 調節해야 한다.

至今까지의 考察에서 graft 重合과 homopolymerization 間의 相克關係를 보았다. 이것은 前照射法이나 氣相 monomer法으로서 調節되리라는 것을 알게 되었는데, 이 亦是 모—든 處理過程에서 適用되는것은 아니다 graft되는 量은 branch polymer의 重合度 卽 branch의 길이, 또는 branch의 單位 原섬유高分子鎖長안에 붙은 branch의 個數가 尺度가 된다. graft되는 量은 섬유 斷面積에 比例한다. 따라서 內部에 向하면서 量이 減少된다. 膨潤過程에서 monomer가 內部限界點까지 到達하면 平衡狀態를 이룬다. 이때까지의 時間이 膨潤度의 大小를 말하여 준다. 放射線의 照射를 同時法으로 하느냐 前照射法으로 하느냐의 岐路에서 이 膨潤平衡의 長短은 매우 重要하게 影響을 미친다.

섬유改質의 特性에서 具體的으로 認識되는 일이지만 前記의 branch polymer는 길고, branch의 個數는 적게 붙는것이 바람직하다는 것을 알게 된다. 따라서 研究者들은 反應條件을 찾을때 이 點을 銳意考慮하면서 進行하여 나가는 것이다.

4. 섬유表面의 性質

섬유나 織布의 表面을 處理하여 一時的 혹은 永久的으로 親水化 (더욱 높은 表面張力으로) 또는 疏水化 (더욱 낮은 表面張力으로) 할수 있다. 이와같은 處理에 따라 다음과 같은 變化들에 생긴다.

1. 기름때가 비누물에 의하여 번진다, 흡착된다 또는 脫離된다.
2. 塵埃가 비누물속에서 除去 또는 再汚染
3. 帶電性 또는 導電性
4. 撥水性
5. 吸水性
6. 濕潤
7. 化學性, 親染性

大部分의 섬유는 處理된 後에 그 表面이 物理的 化學的으로 不均一한 組成을 이룬다. 따라서 군데군데에 resin의 析出 흔적이 있게된다. 毛細管크기의 작은 이 容積속에 끼어 들어간 먼지나 기름때들이 있다. 이런 것들이 洗濯時에 물의 流入方向과는 垂直方向이 되어 때가 除去되지 않고 더욱 더 깊은 곳에 묻혀 再汚染이 된다.

지금 織布의 固有表面 energy가 가장 重要하다는 假定下에 布의 表面을 平面으로 생각하고 이 平面과 接하는 液體로서 吸潤過程의 實驗式을 誘導한다.

γ 를 表面張力 또는 單位面積當의 表面自由 energy라고 한다. A, F, W, O들은 各各 空氣, 섬유, 물, 기름과 같이 表示한다. 깨끗한 布의 물을 吸收할 수 있는 條件은 :

$$\gamma_F/A - \gamma_F/W - \gamma_W/A > 0$$

기름 또는 表面自由 energy가 적은 液體가 布에 吸收되는 條件은 :

$$\gamma_F/A - \gamma_F/O - \gamma_O/A > 0$$

기름때를 물로 씻어 이 때가 씻겨 나갈수 있는 條件은,

$$\gamma_F/O - \gamma_F/W > 0 \text{가 되어야 한다.}$$

未處理의 布가 疏水性이고 親油性이라면

$$\gamma_F/W > \gamma_F/A > \gamma_F/O \text{이다.}$$

이 條件은 기름때가 잘 묻고 물로서 기름때가 잘 빠지지 않게된다. 때가 잘 묻는 原因의 또 하나가 帶電性이다. 물로 씻어서 때가 잘 빠지고 때를 공기中에서 덜 타게 하려면 γ_F/W 를 작게하고 γ_F/O 와 γ_F/A 를 크게 하여 주어야 한다. ion性 monomer를 布에다 處理하면 表面은 電荷에 對하여 敏感하여 진다. 기름때나 먼지들은 一電荷이다 monomer가 一라면 서로 反撥하여 所期의 防汚效果를 얻게 된다.

布를 acrylic acid 乳液에 담그었다가 放射線으로 graft重合시키면 防汚性を 向上시킨다. 親水性인 天然섬유에서 弗素나 Silicon을 含有하는 monomer로서 處理하여 疏水화시키고 布의 表面에 液體를 튀기는 性質을 附與하여 防汚性を 만드는것도 이 原理를 應用한 것이다. 이 때 處理된 布에 靜電氣가 蓄積되면 逆效果가 나게 된다. 即 monomer들의 適當한 配合이 重要視되는 理由의 하나가 이런데에 있다. 理想的으로 處理된 布라면 γ_F/A 와 γ_F/W 가 함께 작아지고 親水성과 疎油性을 가진 monomer (여기서 親水性은 polyethylene oxide, 疎油性은 Fluorinated-hydrocarbon)가 共 graft 되는 것이 좋다. 이렇게 處理된 布는 空氣中에서는 水部가 안으로 엉켜들어 있고 疎油部는 露出되어 먼지들을 튀기고 洗濯時에 물속에서는 親水部가 作用하여 때가 잘 빠져 나가게 된다.

5. 表面의 改質

原섬유의 長點들의 損傷없이 短點들만을 補完키 위하여 graft重合法이 가장 適切하다는 것과, 섬유와 resin과의 結合이 充分히 強하여 50회의 洗濯에 견디고 常時 陽地着用에서 耐光하고 數千回の 摩擦에서도 附加된 性質 脫離가 없으려면 반드시 化學結合이 되어야 한다. 이 化學結合을 이룩하는데에는 radical initiation이 優先하였다. 다시 이 initiator中에서는 放射線이 가장 有效適切하다는 順序로서 우리는 前章에서 明白히 結論지었다.

여기서 Nylon과 polyester에 對하여 加速電子線을 利用한 放射線 graft 重合法으로서 親水化加工을 한 具體例를 들어본다.

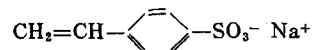
系 1.

Acrylic acid (AAc) $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{H}$

N-methylol acrylamide (NMA) $\text{CH}_2=\text{CHCONH}-\text{CH}_2\text{OH}$

polyethyleneglycol (PEG) $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CHO})_n\text{H}$

Sodium Styrene sulfonate (SSNa)



Water

Dimethyl sulfoxide (DMSO) CH_3SOCH_3

系 2.

2-Hydroxy-3-methacrylo-oxypropyl trimethylammonium chloride (GMAC)



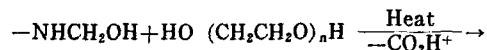
Dimethyl formamide (DMF) $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$

Water

系 3.

系 2에 (SSNa)와 (H_2O) 를 追加한다.

먼저 系 1에서 AAc는 섬유의 表面을 膨潤하고 觸媒作用을 하여 NMA와 PEG의 OH間의 縮合反應을 促進시킨다.



$-\text{NHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ SSNa는 ion化 되어 Sulfonate 基들은 먼지들을 튀기게 하는 役割을 한다. DMSO는 특히 polyester의 境遇에 膨潤作用을 돕는다.

Nylon이나 polyester布는 電子速器(500 KeV, 20mA)의 電子線으로서 空氣中에서 前照射하여 處理液과 接觸시키는데 이때에 布와 液의 接觸時間(膨潤平衡)과 處理

液의 溫度가 重合條件을 支配한다. 處理된布는 그 表面이 親水化되어 吸水性이 增加되고 布表面에 떨어뜨린 물방울의 接觸角이 60°에서 5°로 減少되었다. 鑲油로서 炭素粉末의 乳液을 만들어 布表面에 떨어뜨리면 기름때가 된다. 이 때를 물로써 씻었더니 쉽게 씻겨 나갔다.

이 處理過程에서 polyester布는 特히 高温과 DMSO가 使用되었던 것을 附記한다.

系 2에서

布의 表面을 膨潤시키기 위한 DMF를 含有시킨 GMAC 溶液을 準備하고 먼저 Nylon布를 空氣中에서 電子線으로 前照射시킨다. 照射된布를 處理液에 넣는다. 이렇게 處理된 布는 吸水性이 매우 크게 向上되었다. 이번에는 水溶液으로 물방울을 만들어 떨어뜨리면서 NaCl의 농도에 따르는 接觸角의 變化를 보았다. 순수한 물방울에서 7°였던것이 5N 소금물에서는 28°로 올라갔다. 이것은 소금이 들어있는 물방울의 表面張력이 커진때문인것 같지는 않으며 polymer와 물방울間의 表面張력이 增加한 때문이라고 判斷되어야 한다. polyelectrolyte로 graft된 表面이 親水化되는것은 counter-ion (여기서는 Cl-)과 poly-ion이 分極化되어 電氣二重層이 생기는 때문인데 여기에 다시 NaCl의 Cl-이 더하여지면 이 二重層이 깨어지게 된다.

系 3.

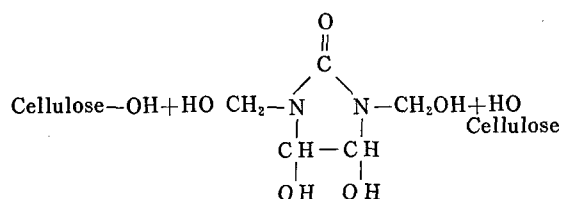
먼저 SSNa를 放射線 graft 重合시킨 다음에 系 2에서의 GMAC monomer를 吸着시키고 다시 放射線을 쬌어 polyelectrolyte complex를 布에 graft시키게 되는것이다. 이 complex는 물에 녹지 않으며 親水 疏水の 兩性을 갖는다. 即 이 布는 매우 훌륭한 물의 透膜이면서도 布의 表面은 空氣中에서 강한 撥水性을 나타낸다. 이 處理의 特徵은 布가 空氣中에서는 濕潤되지 않으면서 물속에서는 親水性이 되어 때가 잘 벗겨진다. 또 이 布는 空氣中에서의 帶電量에는 變함이 없다.

6. 天然섬유와 permanent press加工

天然섬유는 p.p.성이 缺如된것이 큰 短點이다. 加工된 布의 物性は wet crease recovery Angle (WCRA)와 Dry crease recovery Angle (DCRA) 두가지 尺度로서 그 效果를 알아낸다.

綿의 處理例를 하나 들어본다. 綿은 普通 formaldehyde나 含 formaldehyde 化合物과 Cellulose-OH間의 架橋結合을 利用하여 處理한다.

여기서 $n=1\sim3$, 充分히 架橋시키면 滿足스러운 p.p.성을 얻는다.

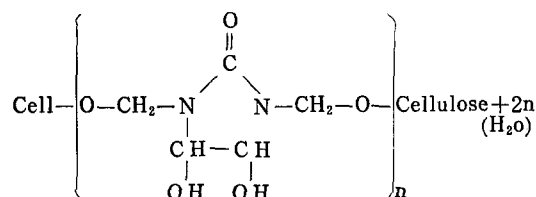


Dihydroxy dimethylol ethylene urea (DHDMEU)

1% MgCl_2

↓ 3分, 160°C

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



그러나 綿의 機械的強度가 甚하게 弱화되기 때문에 合成섬유인 polyester와의 混紡으로서 補強하여 주는것이 普通이다.

이 方法은 이미 널리 알려진 在來式加工法이다. 이것과 다음에 記述하는 放射線法과를 綿密하게 比較檢討하기로 한다.

먼저 monomer로서는 $-\text{CR}=\text{CH}_2$ (Vinyl)와 $>\text{NCH}_2\text{OH}$ 의 두가지가 包含되는 化合物을 擇한다. 앞에서의 DHDMEU가 $>\text{NCH}_2\text{OH}$ 를 가지고 있다. 여기에 OH기가 붙은 Vinyl로서 N-methylol acrylamide (NMA)를 擇한다. Vinyl monomer는 放射線에 의하여 graft重合시킨 다음에 brauch polymer의 OH와 Cellulose-OH들은 DHDMEU와 熱 Cure로서 架橋시킨다. 이 때 處理操作의 順序, 化合物의 配合比等이 公開特許속에서 밝혀질 수 없는 內容들이다. 미국의 Deering Milliken社는 이 方法으로서 年間 數百萬 meter를 加工하고 있다. 操作順序만을 달리하여 미국의 Cone Mills Corp에서도 工業化하였다. 미국 North Carolina州立大學 섬유科의 Walsh 教授팀이 開發한 것으로 알려지고 있다.

筆者의 研究室에서의 몇가지 結果에서 處理過程을 살펴본다. 放射線의 照射量은 1~4 Mrad, 放射線과 熱 Cure의 順에는 別無差, 熱 Cure는 放射線으로 代置함이 便利하고 效果도 좋다. graft %는 4~9%가 좋고 NMA보다 di NMA를 使用하는게 架橋度를 向上시킨다.

특히 Cellulose에의 graft重合에서는 實驗室의 濕度が 支配的 要因임을 알게 되었다. 綿-polyester 混紡織布는 제 아무리 加工되어도 純綿을 要求하는 需要域에는 끼어 들지 못하고 있는 것이 現今의 市場事情이다. 그래서 이 새로운 加工法에서 좀 더 向上하여 究局的인 物性이 純綿에 接近토록 monomer 選擇을 더 嚴密히 하여 볼

수 없을까?

Co-graft 重合을 하므로서 우리는 좀 더 多樣的 新性質들을 創造할 수 있다. 前記의 混紡에서 polyester의 短點인 帶電性은 抑制하고 그 機械的強度만을 빌려오게 하는 것이 改質方向이 되어야 한다. 이런 見地에서 S. R. (Soil retease) 性의 monomer를 골라본다. $-\text{OH}-$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{CONNCH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}-\text{CH}_2$ 등을 含有하



는 Vinyl을 擇하여 여기에 架橋性 monomer로서 acrylic acid를 적어도 20%를 섞어준다. 이들은 放射線에 의하여 graft된 NMA와 架橋結合을 할 수 있을 것이다. 우리가 試圖한 研究結果에서는 이것이 50회의 洗濯에도 無難히 견디는 것을 알 수 있었다.

이제 在來式과 放射線法의 差異를 다시 한번 생각하여 보건대 WCRA와 DCRA의 測定結果에서 後者が 더 크다는 것을 알았고, 放射線照射量이 8 Mrads에 이르도록 強度에 對한 損傷이 殆無함을 알았다. 熱 Cure法에서는 NMA中の N에 붙은 H가 漂白劑의 Cl과 反應하여 黃變이 있었으나 放射線 Cure에서는 이것이 없었다.

7. 새로운 主張들 몇가지

加工된 布의 表面에 析出된 polymer의 彈性이 CRA 向上의 要因이며 따라서 glass transition temp. (T_g)가 낮고 架橋度가 크면 CRA는 向上된다는 것이고, 摩擦抵抗은 고무狀의 polymer가 表面에 많이 附着될수록 向上될 것이며 ethylacrylate나 butyl acrylate를 綿에 graft 시킴으로써 CRA를 向上시킬 수 있다. ...walsh¹⁾

Nylon布에 acrylic acid를 graft시켜 carboxylic acid中の H⁺와 Ca⁺⁺를 바꾸어서 CRA의 顯著的 向上을 보았는데 특히 WCRA가 더욱 커지는 것은 COO-들間의 反撥力이 奏効한다고.....Magat

毛섬유에 對한 ethyl acrylate 乳液의 graft 重合을 시켰을 때 重合時間과 照射時間에 따라 7000%의 graft %를 얻었다. 300% 以上에서는 grafting 速度가 急上昇하고 이렇게 處理된 毛織布는 彈性이 高 CRA가 컸으며, 이 때에 붙은 ethylacrylate와 섞이지 않았으므로 乳화 시켰는데, 이 물의 存在가 必須였던 것은 毛에 對한 좋은 膨潤劑였기 때문이다. 또 이 물은 生長된 polymer chain을 沈澱시켜 gel effect를 助長하였다... Stannet²⁾.

8. 工業化의 問題點

放射線의 機量率問題가 工業用電子加速器의 出現으로

表 1. 에너지 費用

裝置	에너지量	에너지費
電子加速器	1~5Mrads	20—100원/時
1億원	8~40 Kwatt	
紫外線		
10~5000萬원	~100Kwatt	250
熱 oven	1.5×10 ⁹ BTU/時	1000
2500萬원	440Kwatt	

表 2. 에너지 費用

過程	速度	費用
Flocking	20~40m/分	7원/m ²
Coating	20~40	4
Drying (250g/m ²)	100	2
150cm幅		
Resin, thermal cure		
p. p. 加工	1000	0.2
難燃加工		

表 3. Resin 價

型	量	價
Coating, Flocking	50g/m ² @500/kg	25원/m ²
Carpet Flocking	250 500	125
Flame Retardant	35 1200	85
Catalyst	5 200	2

서 解決되고 放射線 Cure用 resin들이 熱 Cure用 resin들과의 價格差를 縮小시켜 놓았으므로 放射線利用의 工業化가 좀 더 活潑히 이루어져야 할 텐데도 아직껏 큰 몫이 일지 못하고 있는 主因은, 새로운 方法의 導入에 對한 勇氣의 根源이 探算性에 立脚 하기 때문에 아직껏 이 經濟性計算에서 自信을 못가지는 데에 있는 것 같다.

大部分의 섬유生産業界에서는 在來式方法에서도 解決이 可能하다는 理由가 남아 있는 限 구태어 새 方法을 導入할 必要가 있느냐? 라는 意見들이다.

問題는 새 方法에 對한 理解와 強한 優位性에 對한 認

表 4. 減價償却(1億원, 5年間)

line speed	稼動時間	減價償却費
36m ² /分	2000時/年	5원/m ²
36	4000	2.5
180	2000	1
180	4000	0.5

識들이 高潮되어야 할것 같다.

새로운 施設만을 導入하면 바로 所期の 製品이 나오는 것이 아니다.

施設의 導入前에 許多한 技術的 問題들을 熱心히 檢討하여 研究하고 開發하여야 한다.

經濟性分析⁴⁾에 도움이 될만한 Data들을 간추려서 매우 大略的이나마 讀者와 함께 計算하여 본다.

在來式 熱 oven에서 Cure溫度 500°C로 올리는데에 所要되는 時間과 燃料의 消費量을 生覺하고 또 室温에 回復시키고자 할 때의 時間, 또 이 施設의 占有空間이 엄청난데 比하여 處理速度는 매우 느리다는 것들을 電子 加速器의 switch 動作에 의한 瞬間的인 energy의 昇降을 比較하면 에너지 節約의 規模가 쉽게 理解가 간다. 表 1에서 보는바와 같이 放射線法에서는 乾燥過程이 省略되므로써 에너지 節約이 이루어진다.

表 2~4에서 resin, 減價償却等에 對하여 몇가지의 處理過程의 例를 들어 보았다. 이 數值들도 大略的이지만 長短의 比較를 할 수는 있다. 表 2에서 處理分野別의 價格差가 나오는것은 使用되는 resin 값에 起因하고 있는 것을 말하는데 大體로 放射線 Cure用 resin이 熱 Cure用 보다는 아직껏 若干 비싼편이다.

이것은 아직껏 resin에서는 放射線用이 開發途上에 있다는 것을 말한다.

또 難燃加工의 例에서 보면 Fyrol 76이 主로 使用되지만 兩法에서 똑같은 resin을 쓰므로 觸媒를 안쓰는 放

射線法이 有利하여진다.

Flocking加工에서는 使用되는 resin이 다르며 放射線用은 現段階로서는 비싸다 不遠 이 隔差도 解消되리라 는 展望이다.

不織布의 接着, 人工皮革 carpet flocking pigment printing等에서는 latex接着劑를 쓰는데 放射線法에서는 이보다 비싼 resin이 使用되어 왔다. 近者에와서 이 중 몇 가지에서는 價格差를 주리는데 成功하였다 한다.

人工皮革에서는 布의 表面에 Urethane resin을 coating하는데 兩法에서 같은 resin을 쓰고 있지만 放射線法에서는 公害源인 solvent를 쓰지 않기 때문에 훨씬 有利하게 된다. 以上の 考察에서 處理分野別로 모—든 長短을 比較하여 보았는데 首肯의 決斷은 讀者에게 맡긴다.

參 考 文 獻

1. W.K. Walsh, M.A. Siahkollah, and H.A. Rutherford, Effect of the Glass Transition Temperature of Conventional and Radiation Deposited Polymeric Addition on Mechanical Properties of Cotton Fabric, Preprint of North Carolina University, Raleigh, Report.
2. E.E. Magat, I.K. Miller, D. Tanner, and J. Zimmerman, Grafts of Nylon and Unsaturated Acids, J. polym. Sci, part C-4: 615-629 (1963)
3. J.L. Williams and V. Stannet, High Yield Preirradiation Grafting to Wool Leading to highly Elastic Fibers, Text. Res. J. 1065-1066 (1968)
4. W.K. Walsh and E. Bittencourt, "Radiation Process For Textiles" Ist International Meeting on Radiation Processing, May 10-13, 1976 Invited paper, Vc-2, (1976) At Puerto Rico