전자빔조사에 의한 호모폴리프로필렌상에 Maleic Anhydride의 그래프팅 반응

박명환 · 김혜영 · 한도흥*
영남대학교 응용화학공학부
(dhhan@yumail.ac.kr*)

Grafting of Maleic Anhydride onto Homo-Polyproplylene by Electron Beam Irradiation

Myoung Whan Park · Hye Young Kim · Do Hung Han*
School of Chemical Engineering and Technology, Yeungnam University
(dhhan@yumail.ac.kr*)

서론

극성기가 부여된 폴리올레핀의 작용기를 통한 그래프트 공중합체는 최근 10년 간 발전해온 분야이다. 폴리머 주 사슬의 본질에 영향을 거의 미치지 않으면서, 폴리프로필렌의 작용기와 극성기가 부여된 폴리프로필렌의 공중합체는 염착성, 접착성, 착색성과 폴리머와 호환성을 나타낼 수 있는 효과적인 방법이 요구되고 있다.[1]

Maleic Anhydride (MAH)는 폴리올레핀의 작용기에 자유라디칼에 의한 중합을 위한 극성 모노머로 가장 흔하게 사용된다.[2] MAH는 높은 입체적 방해로 중합반응이 일어나기 매우 어려운 특성을 지니고 있지만, 강력한 전자 수여체로서 전자 공여체와는 쉽게 공중합을 할 수가 있다. 따라서 고분자 사슬에 라디칼이 생성되면 MAH는 그래프팅 반응이 일어나서 화학적 결합을 형성한다.

용액 그래프팅은 모노마의 반응수율이 비교적 높고 미 반응 또는 호모 중합된 MAH가 용액 상태에서 제거되기 때문에 개질된 폴리프로필렌의 접착성은 매우 우수하다. 그러나 공정 중에 휘발성 용매가 다량으로 사용되기 때문에 작업 환경, 안정성, 비용 등에 있어서 문제점을 가지고 있다. 용융 그래프팅 반응은 160℃ ~ 220℃의 고온에서 반응이 수행되고 또한 과산화물 개시제가 첨가되기 때문에 그래프팅 반응이 일어남과 동시에 호모폴리프로필렌의 사슬이 절단된다. (β-scission)

본 연구는 용융 그래프팅과 방사 그래프팅의 비교 및 최적 반응 조건의 연계성을 검토 하고 방사 분해에 의한 폴리프로필렌의 구조 특성을 연구 하며, 미반응 MAH에 의한 변성 폴리프로필렌의 특성변화 조사, MAH로 그래프팅된 변성 호모폴리프로필렌의 구조 및 특성변화에 대한 정성적 및 정량적으로 고찰하고자 한다.

실험방법

재료

대한유화에서 생산된 호모 폴리프로필렌 분말 (MI=3.0)을 사용하였다. 사용된 모노머는 SIGMA 사의 Maleic Anhydride(2,5-Furandione)를 사용하였고, 개시제는 ALDRICH 사의 DCP(Dicumyl peroxide ,98%)를 사용하였다. 산화방지제는 페놀계열의 Igarnox 1010을 첨가하였다.

시편 준비와 전자빔 조사

폴리프로필렌 분말을 Twin Screw가 장착된 Bench kneader에서 모노머 MAH (0.5, 1, 2 phr / 25g PP)와 페놀계 산화방지제를 1000ppm 첨가 후 10분간 혼합하고, 개시제 DCP (0.1, 0.2, 0.5, 1 phr / 25g PP)를 투입하면서 180℃, 40rpm으로 20분간 혼합한 후 고온 압축하여 두께 1mm인 시편을 제작하였다. 이와 같이 제작된 시편은 전자빔 가속기를 이용하여 0.7MeV의 빔 에너지와 1~10mA 빔 전류에서 조사되었다. 전자빔을 발생시키는 가속기는 Budker 핵물리연구소에서 제작된 것으로써 전자빔에너지 0.7MeV, 최대 빔전류 35mA, 출력이 25KW인 전자빔가속기이다.

분석

조사된 폴리프로필렌(PP)의 기계적 물성(인장강도, 탄성율, 연신율, 굴곡강도) 및 접착성을 측정하기 위하여 인장시험기 (Instron Series Ⅳ, Automated Materials Tester, Model 4464)를 사용하였다. 전자빔으로 처리된 PP의 분자량의 분포 및 평균분자량들($\overline{M}_w$, $\overline{M}_n$, $\overline{M}_z$)을 확인하기 위해 겔투과크로마토그래피 (GPC, Waters사 Alliance 2000)를 이용하였다.

결과 및 토의

MAH로 그래프팅된 HPP의 접착성

Fig.1에서 보듯이 MAH의 양을 0.5-2.0 phr로 변화시킬 때, 2.0phr에서 가장 높은 접착성(Maximum Load)을 보인다. 접착성은 전자빔의 흡수선량(dose)이 증가함에 따라 최대치를 나타내거나 포화치를 보인다. 기존의 용융 그래프팅에 의해 제조된 접착성 PP도 전자빔 조사에 의해 접착성이 증가하였다. 이는 여분의 미반응 MAH가 전자빔에 의해 그래프팅반응이 추가적으로 진행되기 때문인 것으로 판단된다.

MAH로 그래프팅된 HPP의 그래프팅율(grafting degree)과 그래프팅수율(grafting yeild)

그래프팅율과 그래프팅 수율은 폴리프로필렌상에 그래프팅된 MAH의 1780cm^{-1}에서 특성 피이크의 면적을 기본으로 계산하였다. 그래프팅 수율은 PP에 가해진 MAH 량 중에서 그래프팅 된 MAH의 량은 백분율로 표시한 것인데 그래프팅 수율이 높을 수록 미반응 MAH의 량은 낮음을 의미한다. Fig. 2에서 보듯이 MAH의 첨가량이 0.5phr 및 1phr일 때는 최적의 그래프팅율을 나타내는 전자빔의 흡수선량은 3kGy 근방에 존재함을 알 수 있다. 반면에 MAH가 2phr로 첨가될 때는 그림에서 보듯이 10kGy의 높은 선량 까지도 그래프팅 율이 증가하는 경향을 보인다. 이는 MAH와 PP사슬 간에 그래프팅 반응이 수행될 최적의 라디칼이 요구되고, MAH의 량에 비해 너무 높은 선량에서는 과량의 라디칼이 그래프팅 반응을 도리어 방해하는 것으로 판단된다.

그래프팅수율도 MAH의 첨가량이 0.5phr 및 1phr일 때는 3kGy 근방에서 최대의 수율을 나타내고 미반응 MAH량은 거의 존재하지 않았다. MAH의 첨가량이 2phr에서는 0.5phr이나 1.0phr에 비해 낮은 그래프팅수율을 보이는데, 이는 전자빔흡수선량이 증가함에 따라 그래프팅율은 증가하지만 높은 농도의 MAH에서 그래프팅 반응에 관여하는 MAH의 량은 한계가 있기 때문에 미반응 MAH량이 증가한다고 볼 수 있다. Fig. 3은 그래프팅율을 측정하는 과정에서 미반응 MAH를 제거한 후의 접착성을 측정한 결과이다. 비교적 미반응 MAH가 많이 포함하고 있는 2phr의 MAH첨가량에서 미반응 MAH를 제거한 시편의 접착성이 매우 증가함을 알 수 있다.

MAH로 그래프팅된 PP의 FT-IR 스펙트럼

Fig. 4는 MAH로 그래프팅된 PP시편에서 미반응 MAH를 추출하기 전의 FT-IR의 스펙트럼과 추출 후의 스펙트럼을 비교하였다. MAH의 특정 피크들인 1783cm^{-1}의 흡수파장을 비교해 보면 전자빔이 조사되지 않은 시편은 추출 후에는 MAH의 특정 피이크가 크게 감소하였다. 반면에 10kGy로 조사된 시편은 추출 전후에서 피이크 변화가 0kGy에서의 시편에 비해 크지가 않다. 이로부터 열적 반응에 의한 그래프팅 반응보다는 전자빔에 의한 그래프팅 반응의 지배적임을 알 수 있다.

결론

MAH와 DCP가 첨가된 HPP는 180°C로 용융혼합하는 과정에서 일부 그래프팅반응이 진행되어 접착성을 띠지만, 전자빔을 조사하면 그래프팅반응은 더욱 진행되어 접착성이 크게 향상된다.
MAH가 그래프팅 된 HPP의 접착성은 그래프팅율에 따라 큰 영향을 받지만 미반응 MAH가 적을수록 높은 접착성을 나타낸다. 따라서 접착성은 그래프팅율과 그래프팅 수율의 곱에 비례하는 상관 관계식을 도출할 수 있었다.

참고문헌

1. R. Greco, G. Manglio, P.V. Musto, "Bulk Functionalization of Ethylene-Propylene Copolymer (I) Influence of Temperature and Processing on the Reaction Kinetics", J. Appl. Polym. Sci. (1987), 33, 2513-2527.
2. C. Vocke, U. Anttila, M. Heino, P. Eitaoja, J. Seppala, "Use of Oxazoline Functionalized Polyolefins and Elastomers as Compatibilizers for Thermoplastic Blends", J. Appl. Polym. Sci. (1996), 70, 1923-1930.

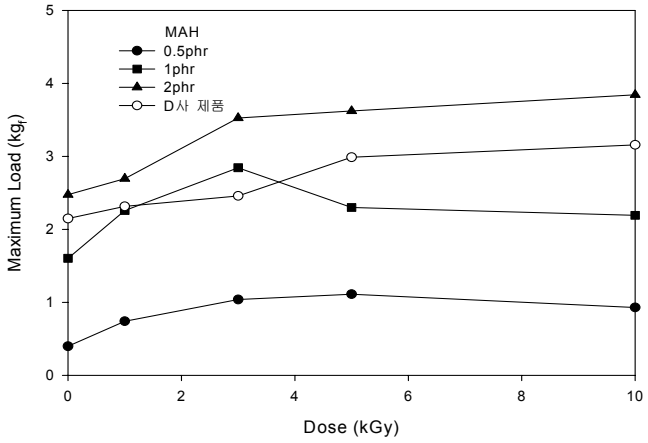

Fig. 1. Effect of irradiation doses on maximum load of MAH-grafted PP at several contents of maleic anhydride in addition of DCP.

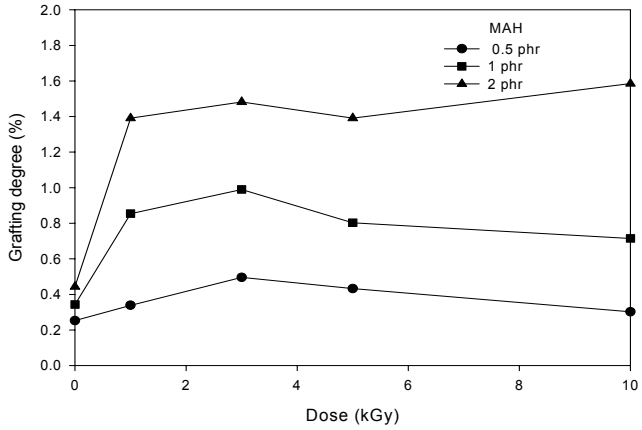

Fig. 2. Effect of electron beam doses on grafting degree of MAH-grafted PP.

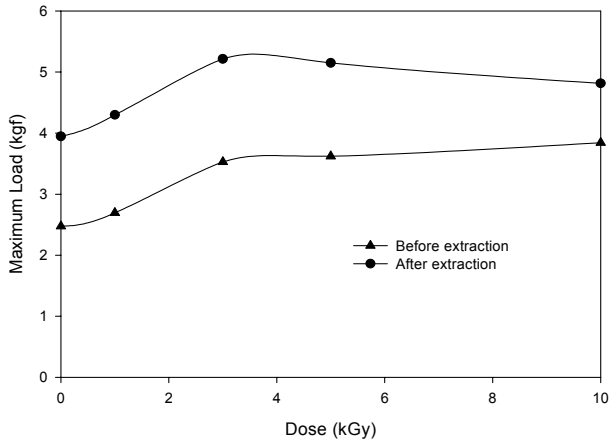

Fig. 3. Comparison of maximum loads of MAH-grafted PP with initial addition of 2 phr MAH before and after extraction of ungrafted MAH.

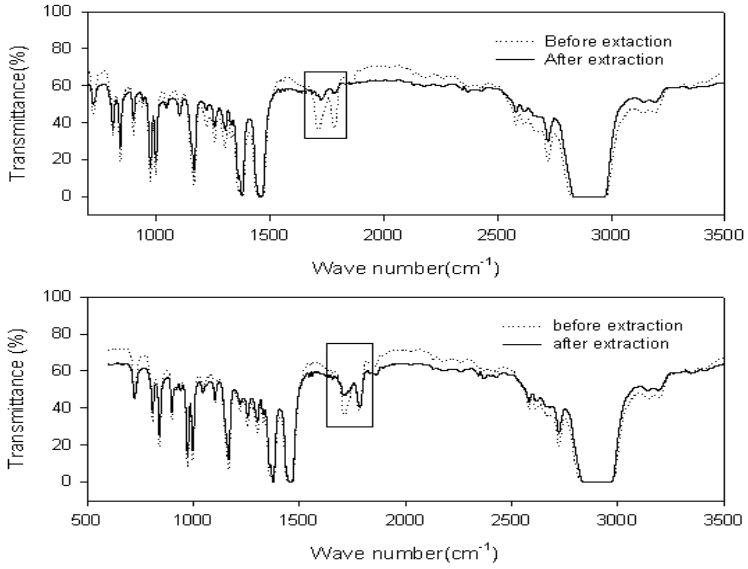

Fig. 4. FT-IR spectra on MAH-grafted HPP before and after extraction of ungrafted MAH (Upper spectrum: 0kGy ; Below spectrum: 10kGy).