

# 섬유의 개질효과가 탄소섬유강화 고강도 열가소성 복합재료의 계면특성에 미치는 영향 : 1. Polypropylene계 Matrix용 표면개질제의 합성

박천욱 · 이장우 · 윤종선 · 서차수\* · 조현혹\*\* · 문창권\*\*\*

부산대학교 고분자공학과 · \*부산공업대학교 도장과

\*\*부산대학교 섬유공학과 · \*\*\*부산수산대학교 재료공학과

(1992년 3월 31일 접수)

## The Effect of Surface Modification of Fiber on the Interfacial Characteristics of High Strength Carbon Fiber/Thermoplastic Composites 1. Synthesis of Surface-Modifier of Polypropylene System for Matrix

Tchun-Wook Park, Jang-Oo Lee, Jong-Sun Yoon, Cha-Soo Suh\*  
Hyun-Hok Cho\*\*, and Chang-Kwon Moon\*\*\*

*Dept. of Polymer Sci. and Eng., Pusan National Univ., Pusan 609-735, Korea*

*\*Dept. of Surface Coating Eng., Pusan National Univ. of Technology, Pusan 608-739, Korea*

*\*\*Dept. of Textile Eng., Pusan National Univ., Pusan 609-735, Korea*

*\*\*\*Dept. of Materials Sci. and Eng., Pusan National Fisheries Univ., Pusan 608-737, Korea*

(Received March 31, 1992)

**요 약 :** 결정성 고분자인 isotactic polypropylene(IPP)을 matrix로 한 탄소섬유강화 열가소성수지 복합재료의 섬유표면 효과를 검토하기 위하여 표면개질용 coupling agent로서 IPP-g-PAAm(Polyacrylamide)를 inverse emulsion graft 중합의 “동시유화법”과 “전유화법”으로 합성하여 AAm conversion, grafting efficiency(GE), % grafting을 조사하였으며, 이때 생성되는 graft polymer(GP)는 PAAm 함량이 많은 수분산성 GP 및 함량이 적은 비수분산성 GP를 용매법으로 분리하고, 미반응 IPP를 용매에서 석출시켜 분리하여 PP conversion, 비수분산성 GP의 총생성 GP량에 대한 중량비 및 총생성 GP량을 각각 조사하였다. 동시유화법에서는 IPP의 이 중합계에서의 분산이 부진하였음을 알 수 있었고, 그래프트 중합은 용액에 분산한 IPP에 대하여 AAm수용액을 유화한 colloid 입자가 흡착되어 반응이 진행하며, 중합시간 10분에서도 90%이상의 PP conversion을 나타내고 있으며, 그 이후는 전 중합시간을 통하여 일정한 값을 보이고 있다. 또한 연속상을 구성하는 유기용매는 다음 순위와 같이 AAm conversion의 증가를 초래한다. Toluene>Ethylbenzene>Tetraline>p-Xylene>Decalin

또 emulsion 생성에 사용된 유화제는 대체로 소수부분에서의 stiffness의 크기 순위로 AAm conversion을 다음과 같이 증가시키고 있다. T-80>T-20>TX-100>E913>E420>E108

섬유의 개질효과가 탄소섬유강화 고강도 열가소성 복합재료의 계면특성에 미치는 영향 : 1.

**Abstract** : For the purpose of investigating the effect of surface modification of fiber on physical properties of carbon fiber reinforced isotactic polypropylene(IPP) composites, IPP-g-Polyacrylamide (PAAm) copolymers have been synthesized as coupling agents by the "simultaneous emulsion" and "pre-emulsion" methods based on the "inverse emulsion graft polymerization" technique, whereupon the effects of various polymerization conditions on the AAm conversion, grafting efficiency(GE), and % grafting have been investigated. The graft polymers(GP's) prepared from the reaction were then separated into water-dispersible(PAAm-rich) and water-indispersible(PAAm-poor) ones according to the "solvent method", and the PP conversion, the production ratio of water-dispersible GP to the total GP, and the total amount of the graft polymer were also investigated by separating out unreacted IPP from the solvent.

In case of the simultaneous emulsion method, good results have not been obtained because of poor dispersion of IPP in the reaction system. However, in case of the pre-emulsion method, it has been confirmed that the graft polymerization proceed via adsorption of colloid particles comprising emulsified AAm aqueous solution onto the IPP molecules dispersed in the solution, and hence high(over 90%) PP conversion has been attained only at about 10 minutes of the reaction time, and then maintained at nearly the constant value over the whole polymerization time.

On the other hand, organic solvents constituting the continuous phase bring about the reduction of AAm conversion in the order of Toluene>Ethylbenzene>Tetraoline>p-Xylene>Decalin.

In addition, emulifiers used give decreasing values of AAm conversion in the order of T-80>T-20>TX-100>E913>E420>E108 according to the size of stiffness in hydrophobic regions.

## 서 론

섬유를 강화제로 한 섬유강화 복합재료의 물성은 matrix 상태 및 강화섬유의 성질은 물론 섬유와 matrix 사이의 계면상태가 응력, 변형 및 충격강도와 같은 기계적 특성에 중요한 영향을 미친다. 그러므로 탄소섬유와 수지와의 접착력 향상을 위하여 탄소섬유 표면에 carboxyl기나 carbonyl기, phenol성 수산기 및 중성 수산기 등과 같은 극성기를 도입시켜 에폭시 수지 등과 같은 size제와 wettability 및 접착성을 향상시키는 산화방법,<sup>1~3</sup> 탄소섬유 표면에 고분자를 화학결합시켜 물성을 향상시키는 방법<sup>4~9</sup> 그리고 수지와의 친화성을 고려하여 여러가지 size제로 처리하여 탄소섬유 강화플라스틱(CFRP)의 중간전단강도(ILSS) 및 충격강도를 향상시키는 방법<sup>10</sup> 등이 연구되어 왔다.

그러나 저자<sup>11~14</sup> 등은 CF와 친화성이 있으며 화학결합이 가능한 PAAm와 matrix polymer인 HDPE로 구성된 graft polymer(HDPE-g-PAAm)를 합성하

고, 이것을 표면개질제로 사용하여 복합재료의 계면전단강도의 향상을 시도한 바 있다.

본 연구에서는 결정성 고분자인 isotactic polypropylene(IPP)를 matrix로 한 탄소섬유강화 열가소성 수지 복합재료의 섬유표면 효과를 검토하기 위하여, 표면개질용 coupling agent로서 IPP-g-PAAm를 inverse emulsion graft 중합의 "동시유화법"과 "전유화법"으로 유화제 농도별, 유화제 종류별, 용매의 종류별, 중합시간별, AAm의 농도 및 교반속도별로 합성하였다. 이때 생성되는 graft polymer(GP)는 PAAm함량이 많은 수분산성 GP 및 함량이 적은 비수분산성 GP를 용매법으로 분리하였으며, 미반응 IPP를 용매에서 석출시켜 분리하여 AAm conversion, grafting efficiency, % grafting, PP conversion, 비수분산성 GP의 총생성 GP량에 대한 중량비 및 총생성 GP량을 조사하였다.

## 실 험

### 시료 및 시약

IPP는 분자량(Mw) 20만인 대한유화(주) 제품을, 유화제의 종류는 Table 1에 나타낸 것과 같으며, decalin, p-xylene, ethyl benzene 등은 일본 Junsei제 특급시약을 사용하였고, 그밖의 시약은 1급시약을 사용하였다.

### Graft 공중합 반응 및 공중합체의 분리

먼저 8.4g의 IPP를 환류냉각기가 부착된 1/4구 플라스크를 사용하여 88°C로 유지된 항온조 속에서 유화제인 Tween #80 0.2ml와 함께 toluene 240ml에 교반 용해 시킨 다음 90°C의 증류수 50ml에 1/8 mole의 AAm가 용해된 AAm수용액을 넣고 10분간 400rpm으로 강력 교반시켜 emulsion을 만드는 동시에 유화법과, toluene 100ml에 Tween #80 0.2ml와 증류수 50ml에 1/8mole의 AAm가 용해된 AAm수용액을 가한후 400rpm으로 5분간 pre-emulsification시킨 후 이 용액을 8.4g의 IPP를 toluene 140ml에 용해시킨 용액과 혼합하여 역시 400rpm으로 교반하여 emulsion을 만드는 전유화법에 의해 inverse emulsion을 만든 후, 88°C에서 10ml의 toluene에 용해된 BPO를 투입하여 중합을 진행시켰다. 중합이 끝난 후는 Fig. 1에 나타낸 바와 같은 과정으로 중합체를 분리하였다. 즉 중합이 끝난 유탁액에 다량의 methanol을 가하여 침전시키고 이것을 여과하여 회수한

후 methanol soxhlet extraction법으로 48시간 처리하여 미반응 AAm 및 Tween #80을 완전히 제거하여 GP, homoPAAm 그리고 미반응 IPP로 구성된 혼합물을 얻고, 이로부터 미반응 AAm을 산출하였다. 다음에는 이 혼합물을 60%의 methanol을 함유하는 40% CaCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O 수용액으로 처리하여 homoPAAm을 제거하였으며, 잔존하는 CaCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O는 5~6회의 물과 methanol의 처리에 의하여 완전히 제거하여 미반응 IPP 및 GP의 혼합물을 얻고, 이 양으로부터 grafted PAAm (g-PAAm)량을 산출하였다. 그 다음 water-dispersible graft polymer

Table 1. Species of Emulsifier

Name	Maker	Chemical Composition
Tween #80 (T-80)	Hayashi Japan	Polyoxyethylene sorbitan monooleate
Tween #20 (T-20)	Hayashi Japan	Polyoxyethylene sorbitan monooleate
Emulgen #108 (E108)	Kao-Atlas Japan	Polyoxyethylene lauryl ether
Emulgen #420 (E420)	Kao-Atlas Japan	Polyoxyethylene oleyl ether
Emulgen #913 (E913)	Kao-Atlas Japan	Polyoxyethylene nonyl phenyl ether
TX-100	Wako Japan	Polyoxyethylene p-isooctylphenyl ether

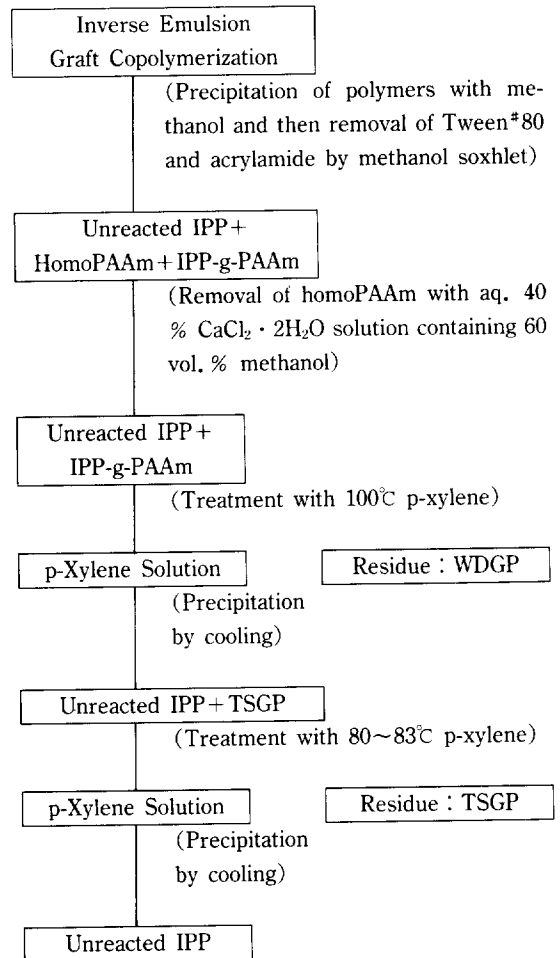


Fig. 1. Experimental procedure.

섬유의 개질효과가 탄소섬유강화 고강도 열가소성 복합재료의 계면특성에 미치는 영향 : 1.

(WDGP)를 얻기위해 GP 및 미반응 IPP로 구성된 혼합물을 100°C p-xylene으로 처리하고 이것을 100°C의 물이 흐르는 jacket funnel을 이용하여 여과하여 침전물로서 WDGP를 얻고 여과지를 통과한 p-xylene용액을 냉각 침전시켜 toluene-soluble graft polymer(TSGP)와 미반응 IPP로 구성된 혼합물을 얻는다. 그 다음 회수된 이 혼합물을 다시 p-xylene에 녹인뒤 80~83°C 사이에서 TSGP를 석출시켜 87°C의 물이 흐르는 jacket funnel을 이용하여 상기온도를 유지하면서 여과하여 TSGP를 얻고 여과지를 통과한 p-xylene 용액은 냉각 침전시켜 미반응 IPP를 최종적으로 분리해 낸다.

### Graft 공중합체 및 Homopolymer의 확인

IPP, homoPAAm 및 IPP-g-PAAm의 IR spectrum을 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 3100과 3500cm<sup>-1</sup>사이에서 primary amide(NH<sub>2</sub>)의 2개의 stretching을, 1640과 1670cm<sup>-1</sup>사이에서 acrylamide의 carbonyl기(C=O)의 stretching과 N-H bending을, 그리고 2850과 3000cm<sup>-1</sup>사이에서 IPP의 C-H의 대칭 및 비대칭 stretching진동과 1375와 1450cm<sup>-1</sup>사이에서 CH<sub>3</sub>의 2개의 bending을 관찰할 수 있으므로 IPP에 PAAm가 grafting 되었음을 확인할 수 있다.

### Graft 공중합 과정의 관찰

inverse emulsion graft 중합이 일어나기 전의 중합체의 상태를 광학현미경으로 관찰하였다. Fig. 3은 중합이 일어나기 전에 Cyanine Blue B-8000s 안

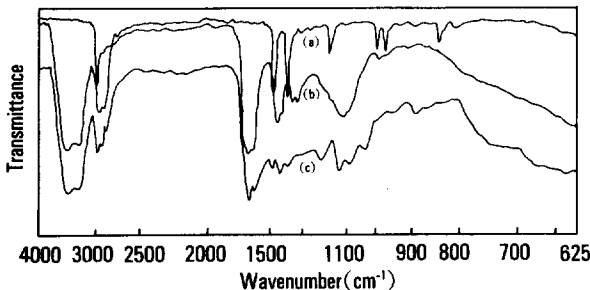


Fig. 2. I. R. Spectra : (a) homo isotactic PP(xylene film) ; (b) homo PAAm(water film) ; (c) PP-g-PAAm(water film).

료로서 염색이 된 IPP에 AAm 수용액 colloid입자가 바깥으로 흡착되어 있는 상태를 나타내는 사진이다.

### TSGP의 석출온도 조사

TSGP를 각 용매에 1%로 녹인후 hot plate 위에서 서서히 온도를 떨어뜨릴 때 용액이 흐려지기 시작하는 온도를 각각의 석출온도로 정하였으며 그 값은 Table 2와 같다.

용어 : 논문에 기재된 용어의 정의는 다음과 같다.

AAm Conversion(%)=

$$\frac{\text{Total Amount of PAAm(Homo and Grafted)}}{\text{Initial Amount of AAm}} \times 100$$

PP Conversion(%)=

$$\frac{\text{Total Amount of Grafted IPP}}{\text{Initial Amount of IPP}} \times 100$$

% Grafting(%)=

$$\frac{\text{Amount of Grafted PAAm}}{\text{Initial Amount of IPP}} \times 100$$

Grafting Efficiency(%)=

$$\frac{\text{Amount of Grafted PAAm}}{\text{Total Amount of PAAm(Homo and Grafted)}} \times 100$$

Production Ratio of TSGP(%)=

$$\frac{\text{Amount of TSGP}}{\text{Total Amount of IPP-g-PAAm}} \times 100$$

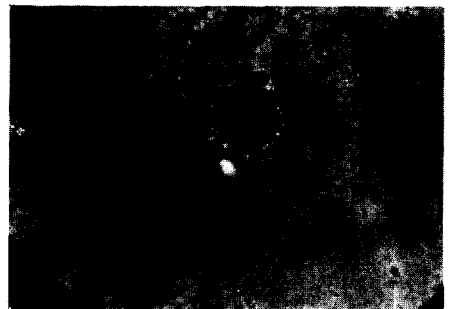


Fig. 3. Microphotograph(X11000) of several colloid particles of emulsified aqueous AAm solution adsorbed by isotactic PP molecules colour-treated with Cyanine Blue B-8000s.

**Table 2.** Flocculation Temperature of TSGP in Various Solvents

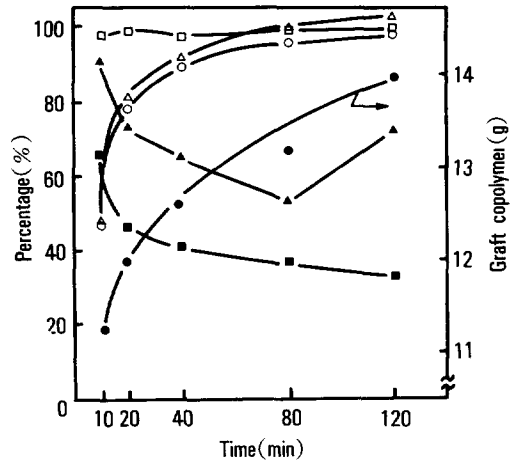
Solvent	Flocculation Temperature
Tetralin	87°C
Ethyl Benzene	85°C
Toluene	84.5°C
p-Xylene	84°C
Decalin	74°C

**결과 및 고찰**

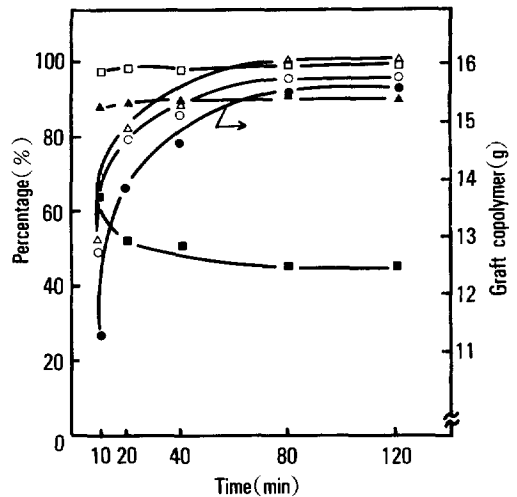
**반응시간의 영향**

먼저 동시유화법에 의해 유화된 후 중합이 진행된 결과인 Fig. 4를 보면 AAm conversion, grafting efficiency(GE) 및 % grafting은 반응시간의 경과에 따라 Fig. 5에 나타난 전유화법과 거의 동일한 값으로 증가하고 있지만 PP conversion은 유화시의 상태에 따라 반응시간에 관계없이 불규칙적인 값을 나타내고 있다. 이는 동시유화법에서는 heterogeneous한 유화 분산계중에서 IPP의 분산상태가 좋지 않고 또한 AAm 수용액을 유화한 colloid입자가 영겨있는 IPP aggregate 표면에 있는 polymer에만 국부적으로 다량 흡착된 결과이며, 중합시간이 경과하여 80분에서도 PP conversion이 50%의 값을 나타내는 사실로서, IPP의 분산이 좋지 않은 경우는 장시간 중합한 경우에도 분산이 향상되지 않고 있음을 알 수 있다. 그러므로 inverse emulsion을 만들기 위한 효율적인 유화방법으로 2단계 전유화법을 적용한 것이다.

Fig. 5에서 알 수 있는 바와 같이 GE값은 반응시간 10분에서도 95% 이상의 값을 나타내고 있으며, 초기에는 아주 적은 값이나마 다른 값들에 비하여 다소 떨어지고 있다. 이 사실은 연속상인 소량의 물을 녹인 toluene층에 존재하는 저농도의 AAm가 BPO에서 생성된 radical에 의해 AAm의 oligo-radical을 생성<sup>15</sup>하여 일부가 homo PAAm가 되어 homopolymer 생성량이 극히 적은 양이기는 하나 초기보다 많이 생겨 GE값을 낮게 하지만, 중합의 진행에 따라 IPP상에 생긴 radical에의 유화입자로부터



**Fig. 4.** Effect of reaction time on the graft copolymerization through one-step simultaneous emulsification : AAm Conversion(○), Grafting Efficiency(□), % Grafting(△), Amount of GP(●), PP conversion(▲), Production Ratio of TSGP(■), Reaction conditions : AAm 1/8mole in H<sub>2</sub>O 50ml, IPP 8.4g and Tween#80 0.2ml in toluene 200ml, BPO 0.1g, 88°C 160rpm.



**Fig. 5.** Effect of reaction time on the graft copolymerization through two-step reaction after pre-emulsification : AAm Conversion(○), Grafting Efficiency(□), % Grafting(△), Amount of GP(●), PP conversion (▲), Production Ratio of TSGP(■), The same reaction conditions as in Fig. 4.

AAm의 공급이 toluene층에의 공급보다 우선하여 homopolymer의 생성이 억제되어 다소 높은 값을 보인다. 또한 많은 AAm량을 가지는 colloid 입자에 대한 연속상에서 생성된 radical의 침투는 입자를 구성하는 유화제의 억제작용<sup>15,16</sup>으로 전 중합시간을 통하여 높은 값을 나타내고 있다.

그리고 AAm conversion 및 % grafting은 반응시간이 경과함에 따라 AAm의 원활한 공급에 의한 g-PAAm양의 증가로 AAm conversion 및 % grafting이 급격히 상승하여 60분 정도의 반응시간에서 둘다 90%이상의 값을 보이며, 80분 정도에서는 증가비율이 감소하고 거의 일정해지는 것으로 보아 중합은 빠른시간내에 이루어짐을 알 수 있다.

한편 PP conversion은 반응시간 10분에서도 90% 정도로 높은 값을 보이며 반응시간이 경과해도 거의 일정한 값을 가지는 사실과 Fig. 3으로 IPP상에 colloid 입자가 흡착되어 반응이 진행되고 있다는 사실을 알 수 있었으며, 분산이 되지않은 나머지 10%의 IPP에서는 반응이 거의 일어나지 않음을 알 수 있다.

GP총량은 g-IPP 및 g-PAAm의 합으로 이루어지므로 시간의 경과에 따라 g-IPP의 값은 거의 일정하지만 g-PAAm의 양은 증가하므로 증가하고 있다. 또한 반응초기에 있어 AAm의 공급은 주로 소량의 물은 AAm용액에서 생성된 용매상의 oligo-radical쪽으로 이루어지고 이 oligo-radical들의 backbone에 대한 grafting으로 초기에는 비수분산성 GP(TSGP)의 생성비율이 65%로 높으나 시간의 경과에 따라 50% 정도까지 감소함과 IPP conversion은 전 중합시간을 통하여 거의 일정하다는 사실 등으로 처음 생성된 TSGP backbone에 radical이 생성되어 long branched chain이 graft 중합으로 이루어져 수분산성 GP(WDGP)로 변환함을 알 수 있다.

#### 교반속도의 영향

교반속도의 증가로 연속상내의 계의 운동이 활발해짐에 따라 개시제에 의해 IPP상에 radical생성이 용이해지고 유화된 colloid입자로 부터 IPP상의 radical로의 AAm의 공급이 원활해져 Fig. 6에서 보는 바와 같이 교반속도 160rpm까지는 AAm conversion

및 % grafting이 각각 96%, 110%까지 증가하고, GP총량은 160rpm에서 최고값을 나타낸다. 하지만 교반속도가 그 이상 증가하게 되면 계의 운동이 심하게 되어 IPP상의 radical생성이 어려워지고 AAm의 radical에의 공급이 부진한 한편 radical과 공급된 AAm와의 holding time이 교반에 의해 짧아져 graft 중합이 억제된다. 이와같은 이유로 320rpm까지는 AAm conversion 및 % grafting이 93%, 96%로 감소하고 있으며 GP총량도 다소 감소함을 알 수 있다. 그러나 이와같은 감소는 rpm의 증가에 비하여 적으며, colloid 입자가 분자량이 큰 IPP분자쇄에 강하게 흡착하고 있기 때문으로 사료된다.

한편 낮은 교반속도에서는 AAm가 계의 느린운동으로 IPP상의 radical로의 공급이 부진하여 long branched chain의 생성이 잘 이루어지지 못하는 반면 연속상에서 생성된 oligo-radical의 IPP backbone에 대한 반응은 여전하므로 TSGP생성비율은 증가하지만 교반속도가 증가하면서 AAm의 확산공급이 촉진되어 비율이 감소하는 경향을 보인다. 그리고 이 계

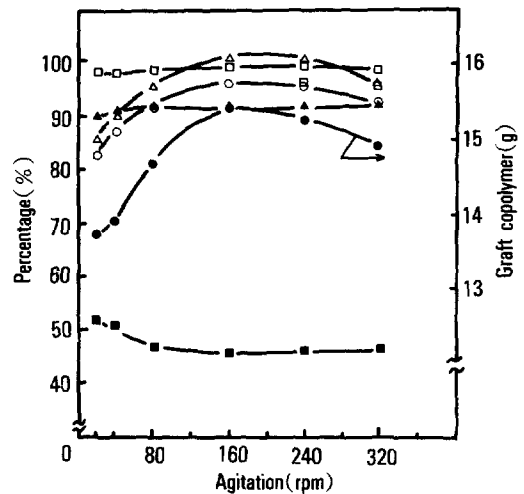


Fig. 6. Effect of agitation speed on the graft copolymerization : AAm Conversion(○), Grafting Efficiency (□), % Grafting(△), Amount of GP(●), PP conversion(▲), Production Ratio of TSGP(■). The same reaction conditions as in Fig. 4 except for the reaction time of 80min.

와 같이 20만 가량의 macromolecule를 stem polymer로 한 경우, 앞에서 언급했듯이 유화 colloid입자가 IPP상에 흡착하여 함께 교반되고 있으므로 교반속도에 의한 graft 및 homopolymerization은 큰 영향을 받지 않기 때문에 GE값은 98~99% 사이에서 거의 변화가 없음을 알 수 있으며, PP conversion은 교반속도가 변하여도 90%이상인 사실로서 IPP분산상태 또한 본 실험범위의 교반속도에서는 큰 영향을 받지 않는다.

**유화제 농도의 영향**

유화제의 농도가 graft중합에 미치는 영향을 Fig. 7에 나타내었다. 유화제가 없는 water-toluene계 dispersion graft공중합에서 % grafting 및 GE는 각각 96% 및 95%의 높은 값을 보이고 있다. 이는 aqueous AAm solution-toluene계 내에서 AAm가 분자구조에 의한 "co-surfactant"의 역할<sup>16</sup>을 함으로써 연속상에 분산되어 있는 AAm수용액 colloid입자의 표면을 덮고 있는 AAm의 소수성분인 -CH<sub>2</sub>-CH-의 친화력에 의하여 분산되어 있는 IPP상으로의 흡착이 용이하여 95%이상의 높은 값을 보이고 있다. 하지만 유화제가 없으면 IPP의 aggregation이 일어나기 쉬우므로 PP conversion은 84%의 다소 낮은 값을 보이고 있으며, GP총량 역시 g-PP 및 g-PAAm의 양이 모두 작기 때문에 다소 낮은 값을 나타내고 있다.

유화제의 양이 증가함에 따라 유화제에 의해 유화된 droplet의 생성 및 이 droplet의 IPP상으로의 흡착에 의하여 IPP의 활성화에 의한 AAm의 확산이 촉진되어 AAm 공급의 증진으로 % grafting값은 유화제의 농도와 함께 다소 증가하고 있다. 한편 유화제 0.05ml에서는 particle에서 유화제 입자 농도가 가장 적합한 상태로 AAm의 공급이 최대가 되어 GP총량은 가장 높은 값을 보이고 있으며, 그 이상 증가하면 monomer micelle의 생성이 monomer reservoir 생성보다 우세하게 되어 colloid의 표면을 덮고있는 유화제 입자의 큰 농도에 의한 AAm의 공급 억제 및 이에 따른 확산부진으로 GP총량은 감소하고 있으나 GE 및 PP conversion은 0.05ml의 유화제

이상에서는 변화가 없음을 알 수 있다.

그리고 TSGP생성비율은 유화제가 없어도 AAm의 co-surfactant 작용으로 AAm수용액의 분산이 비교적 잘되고 유화입자가 많이 생기기 때문에 WDGP의 생성도 이루어져 0.05 및 0.1ml의 경우 거의 동일한 값을 보이나, 0.01ml에서는 monomer reservoir가 적은 수로 생성되어 IPP에 흡착하여 IPP에 대한 AAm의 공급은 대체로 잘 이루어지지만, 큰 입자로 된 monomer reservoir의 수가 적어서 입자의 총표면적은 적으므로 oligo-radical을 생성하여 TSGP를 생성하게 하는 toluene층으로의 AAm의 확산공급은 저하되어 TSGP의 생성이 적어서 가장 낮은 값을 보인다. 대체로 0.2ml이상의 유화제량에서는 toluene층에 대한 AAm의 확산공급이 원활히 이루어져서 일정한 TSGP 생성비율을 보인다.

**유화제 종류에 따른 영향**

inverse emulsion polymerization에서는 유화 colloid입자를 생성시키는 유화제의 종류 및 농도에 따

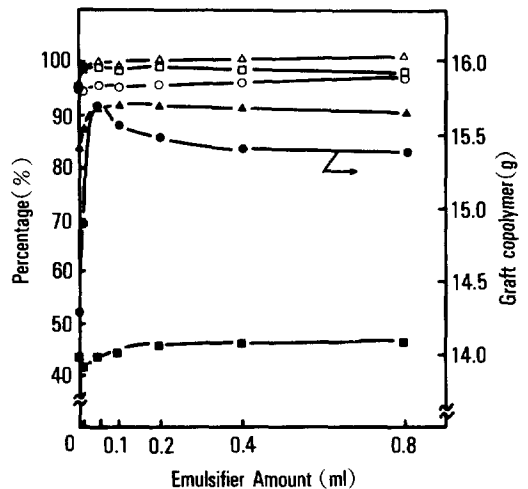


Fig. 7. Effect of emulsifier concentration on the graft copolymerization : AAm Conversion(○), Grafting Efficiency(□), % Grafting(△), Amount of GP(●), PP conversion(▲), Production Ratio of TSGP(■), Reaction conditions : AAm 1/8mole in H<sub>2</sub>O 50ml, IPP 8.4g and Tween#80 0.01~0.8ml in toluene 200ml, BPO 0.1 g, 88°C 80min, 160rpm.

라서 중합속도 및 중합도 등에 큰 영향을 미치고 있는 사실이 여러 연구<sup>15, 17~19</sup>에 의하여 밝혀졌으며, 유화제들을 blend시켜 중합전후의 emulsion의 안정성등에 관한 연구<sup>20, 21</sup>도 이루어지고 있다.

본 실험에서 사용한 유화제는 분자구조상 크게 3가지로 나눌 수 있는데 polyoxyethylene의 친수기와 소수기들의 결합이 각각 ester, ether구조로 연결된 것과 본 실험에서 합성된 PAAM함량이 작은 비수분산성 GP인 toluene soluble graft polymer(TSGP)이다. 유화제의 종류가 graft중합에 미치는 영향을 조사하기 위하여 Fig. 7에 나타난 바와 같이 유화제량이 graft중합에 영향을 거의 미치지 않는 0.2ml로 일정하게 하여 유화제 종류별로 graft중합을 실시한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서와 같이 GE는 유화제의 종류를 달리하여도 100%에 가까운 값으로 큰 차를 보이고 있지 않으므로 일정량의 유화제만 들어가면 유화제의 종류에는 상관없이 유화입자속으로 radical의 침투가 불가능하여 거의 homoPAAM의 생성이 이루어지지 않음을 알 수 있다.

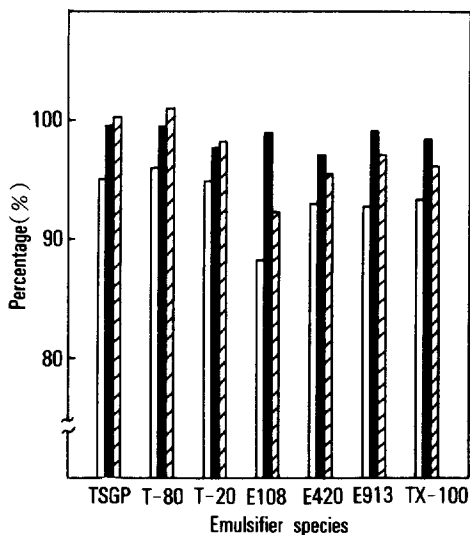


Fig. 8. Effect of emulsifier species on AAm conversion (□), grafting efficiency(■), and % grafting(▨), The same notations as in Table 1 except for TSGP : Toluene soluble IPP-g-PAAM, The same reaction conditions as in Fig. 7 except for each emulsifier 0.2ml and TSGP 0.5g in toluene 250ml.

그리고 AAm conversion 및 % grafting은 TSGP 및 T-80에서 높은 값을 보였다.

TSGP를 유화제로 사용한 경우 AAm conversion 값이 크고 많은 양의 GP가 생성되었는데, 이는 TSGP로 형성된 colloid의 외곽부분인 g-PP의 분자량이 크기 때문에 외곽부막의 분자운동이 억제되어 입자내부에서의 AAm의 확산이 원활하여 공급이 효율적으로 이루어진 것으로 사료된다.

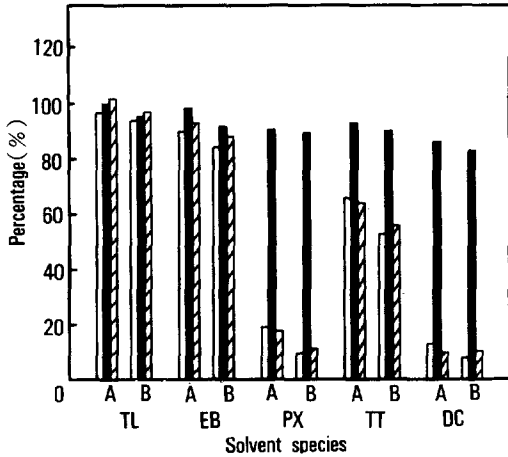
한편 T-80과 T-20에서도 유화제의 구조가 ester기를 가지고 있기 때문에 분자의 회전이 억제되어 AAm conversion값이 높게 그리고 다량의 GP가 생성되는데, 특히 T-80에서는 유화제의 소수성부분이 oleic acid로서 길어도 길 뿐만 아니라 길이의 중간부에 이중결합을 가지고 있기 때문에 더욱 분자회전이 억제되어 산기에 이중결합이 없는 T-20보다 높은 AAm conversion값 및 GE값을 나타낸다. E108과 E420은 유화제가 ether기로 연결되어 있으므로 회전이 잘되고 또한 alkyl기의 길어도 짧기 때문에 소수성부분의 flexibility가 커서 AAm의 공급이 부진하므로 다소 낮은 값을 보였으며, 특히 E108에서는 alkyl기의 길이가 E420보다 짧기 때문에 가장 낮은 값을 보였다. 그러나 E913과 TX-100은 유화제가 ether기를 가지고 있더라도 phenyl기를 가지고 있고, 더욱이 TX-100은 p-isooctyl기가 있기 때문에 소수성부분의 길이가 길 뿐더러 입체장애적인 영향 등에 의해 소수부분의 회전이 억제되어 AAm conversion이 높게 나타나고 있다. 결과적으로 AAm conversion은 emulsion 생성에 사용된 유화제의 소수부분에서의 stiffness의 크기에 따라 다음과 같이 증가하는 것으로 생각할 수 있다.

T-80 > T-20 > TX-100 > E913 > E420 > E108

#### 용매 종류에 따른 영향

inverse emulsion계의 연속상을 구성하는 유기용매의 종류가 graft중합에 미치는 영향을 알아보기 위하여 각 용매에 대하여 유화제 첨가 및 유화제의 첨가 없이 중합을 진행시켜 AAm conversion, GE 및 % grafting에 미치는 영향을 조사하였다. Fig. 9에서 보면 GE값은 유화제의 공존에는 거의 영향을 받





**Fig. 9.** Effect of solvent species with (A) and without (B) emulsifier on the graft copolymerization. TL, toluene; EB, ethyl benzene; PX, p-xylene; TT, tetralin; DC, decalin; AAm Conversion (□); Grafting efficiency (■); % Grafting (▨). Reaction conditions: (A), the same as in Fig. 7 except for Tween#80 0.2ml in each solvent 250ml; (B), the same condition as in (A) except for the absence of emulsifier.

지 않으며 90% 이상의 값을 보이고 있으나 AAm conversion 및 % grafting은 toluene > ethyl benzene > tetralin > p-xylene > decalin 순으로 큰 값을 나타내는데 이는 용매에 대한 물의 용해도와 거의 같은 영향을 나타낸다.

용액중에서의 AAm의 공급은 주로 유기용매에 용해되어 있는 물에 의해 이루어지며, 연속상에서의 농도차에 의하여 유화입자로부터 연속상으로 확산되어 이루어지므로 각 용매에 대한 H<sub>2</sub>O의 solubility가 클수록 AAm의 공급이 더 원활하다고 하겠다. 따라서 물과 가장 친화성이 있는 toluene에서 AAm conversion이 가장 높으며 친화성이 가장 작은 decalin에서 제일 낮고, 또한 유화제를 사용했을 때가 접촉하는 총표면적이 크며, 유화제에 의하여 확산이 활성화 되므로 좀더 높은 값을 나타내고 있다.

## 결론

isotactic polypropylene(IPP) 유기용액과 acrylamide(AAm) 수용액을 preemulsification시켜 inverse emulsion을 만든후 IPP-g-PAAm을 생성시키는 경우, 반응조건이 graft 중합에 미치는 영향을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. graft 중합은 용액에 분산한 IPP에 대하여 AAm수용액을 유화한 colloid 입자가 흡착되어 반응이 진행하며, 중합시간 10분에서도 90% 이상의 PP conversion을 나타내고 있으며, 전 중합시간을 통하여 일정한 값을 보이고 있다

2. 반응초기에는 toluene soluble graft polymer (TSGP)의 생성비율이 다소 높게 나타나지만, 이 TSGP는 시간이 경과할수록 계속된 AAm의 graft 중합으로 water dispersible GP(WDGP)로 전환하나 시간에 따라 큰 변동은 없으며, 80분에서 AAm conversion이 90% 이상으로서 중합이 거의 종료됨을 알 수 있다.

3. 교반속도는 160rpm까지는 AAm conversion, % grafting 및 GP 총량이 증가하다가 그 이상의 rpm에서는 다소 감소하며, grafting efficiency(GE) 값 및 TSGP 생성비율은 교반속도에는 큰 영향을 받지 않는다.

4. 소량의 유화제를 첨가한 경우 유화제를 사용하지 않은 graft 중합에 비하여 PP conversion, % grafting 및 GE값은 다소 저하한다. 그러나 0.05ml~0.8ml의 유화제량에서는 graft 중합에 변화가 거의 없다.

5. GE값 및 PP conversion은 유화제의 종류에 상관없이 거의 일정하며, 유화제 입자 소수성부분의 stiffness가 높을수록 AAm conversion과 % grafting이 증가한다.

6. AAm의 확산공급은 연속상에 공존하는 물에 의하여 이루어지므로 AAm conversion은 유기용매에 대한 물의 용해도가 가장 큰 toluene에서 최대값, 가장 낮은 decalin에서 최소값을 보이며 용매의 종류에 상관없이 homopolymer는 거의 생성되지 않는다.

섬유의 개질효과가 탄소섬유강화 고강도 열가소성 복합재료의 계면특성에 미치는 영향 : 1.

본 연구는 1991년도 교육부 신소재분야 연구의 지원으로 진행되었기에 이에 감사를 드립니다.

### 참 고 문 헌

1. D. Clark, et al., Proceedings of 2nd Carbon Fibers Conf. 7 (1974).
2. D. W. Mckee, *Chemistry and Physics on Carbon*, **8**, 202 (1973).
3. R. J. Bokka, et al., AFML-TR-69310, Part 1, 145 (1966).
4. A. Tanaka, et al., *J. Appl. Polymer Sci.*, **18**, 2267 (1980).
5. M. Berie, et al., *Fiber Sci. Technol.* **6**, 47 (1973).
6. G. Riess, et al., Proceedings of 2nd Carbon Fibers Conf, 8 (1974).
7. P. V. Subramanian, et al., *Polym. Eng. Sci.*, **18**, 590 (1978).
8. idem., *Pure and Appl. Chem.*, **52**, 1929 (1980).
9. A. Benata, et al., 39th Ann. Tech. Conf. SPI, 3-F (1984).
10. P. E. McMahon, et al., 2nd International SAMPE Conf. June (1982).
11. T. W. Park, J. O. Lee, C. G. Kim, H. H. Cho, and C. K. Moon, *Polymer(Korea)*, **14**, 543 (1990).
12. C. K. Moon, Y. S. Um, H. H. Cho, J. O. Lee, and T. W. Park, *Polymer(Korea)*, **14**, 630 (1990).
13. T. W. Park, C. G. Kim, J. S. Yoon, J. O. Lee, H. H. Cho, and C. K. Moon, *Polymer(Korea)*, **15**, 641 (1991).
14. T. W. Park, C. G. Kim, J. S. Yoon, J. O. Lee, H. H. Cho, and C. K. Moon, *Polymer(Korea)*, **15**, 649 (1991).
15. C. Graillat, C. Pichot, A. Guyot, and M. S. Elaasser, *J. Polym. Sci. Part A Poly. Chem.*, **24**, 427 (1986).
16. F. Candau, Y. S. Leong, R. M. Fitch, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. ed.*, **23**, 193 (1985).
17. V. F. Kurenkov, T. M. Osipova, E. V. Kuznetsov, and V. A. Myagchenkov, *Vyskomol. Soedin, Ser., B* **20**, 647 (1978).
18. V. Baade and K. H. Reichert, *Eur. Polym. J.*, **20**, 505 (1984).
19. K. H. Reichert and W. Baade, *Angew. Makromol. Chem.*, **123/124**, 361 (1984).
20. M. T. MOkechnie Proceedings of the Conference on Emulsion Polymers, London, June 1982, paper No. 3.
21. C. Graillat, C. Pichot, and V. Glukhikh, *Makromol. Chem. Suppl.*, **10/11**, 199 (1985).