

상간이동반응에 의한 염소화 이소탁틱 폴리프로필렌의 구조변환

박인환·김영운·송봉근·최길영

한국화학연구소 고성능고분자연구실

(1992년 10월 26일 접수)

Modification of Chlorinated Isotactic Polypropylene by Phase Transfer Reacton

In-Hwan Park, Bong-Keun Song, Young-Wun Kim, Kil-Yeong Choi

Korea Research Institute of Chemical Technolgy P. O. Box 9, Daedeog-Dangi,

Taejeon 305-606, Korea

(Received October 26, 1992)

요약 : 염소화 이소탁틱 폴리프로필렌(IPP)에 대한 구조변환이 상간이동촉매 존재하에서 치오페놀, 시안화나트륨등에 의한 친핵치환반응으로 이루어졌다. 그 변환은 반응용매, 친핵시약, 촉매 등에 영향을 받았으며, 클로로포름, 사염화탄소등의 염소화 지방족용매에 비해 클로로벤젠, o-디클로로벤젠과 같은 염소화 방향족 용매가 더욱 효과적이었고, 페닐치올레이트 이온은 60°C이하의 온도에서도 변환용 친핵시약으로 유용하였지만 시아나이드 이온은 90°C이상의 높은 온도에서만 변환이 가능하였다. 촉매의 활동력은 TBPB(테트라부틸 포스포늄 브로마이드) > TBAB(테트라부틸 암모늄 브로마이드) > Adogen 464(메틸트리알킬 암모늄 클로라이드) 순이었다. DSC 및 TGA의 열분석에 의해서 구조변환된 모든 염소화 IPP수지들은 염소화 IPP의 T_g 근처에서 1개의 T_g 를 가졌으며, 185°C이상의 온도에서 초기 열분해에 의한 중량감소를 보였다. 또 페닐치올기로 구조변환된 염소화 IPP의 열안정성은 염소화 IPP나 시아노기로 구조변환된 염소화 IPP에 비해 상대적으로 양호했다. 특히 페닐치올기로 구조변환된 염소화 IPP수지는 MEK, 시클로헥산, 1,4-디옥산과 같은 극성용매들에도 새롭게 용해성을 가졌으며, 시클로헥산의 비극성용매에서는 불용해성이었다.

Abstract : The chemical modifications of chlorinated isotactic polypropylene(IPP) were performed by using two nucleophiles such as thiophenol and sodium cyanide in the presence of phase transfer catalysts. The modifications were influenced by the kinds of reaction solvents, nucleophiles and catalysts. That is, the modifications by using chlorinated aromatic solvents such as chlorobenzene and o-dichlorobenzene were more effective than those by using chlorinated aliphatic solvents such as chloroform and carbon tetrachloride. Phenylthiolate ion as nucleophile was useful to get the modified polymers at temperatures below 60°C, whereas the polymers modified by using cyanide ion could be gained only at high temperatures above 90°C. The activity of phase transfer catalysts in the modifications increased in the order TBPB(tetrabutyl phosphonium bromide) > TBAB(tetrabutyl ammonium bromide) > Adogen 464(methyltrialkyl ammonium chloride). In DSC and TGA, all the modified polymers had

one glass transition temperature(T_g) near T_g of chlorinated IPP, and began weight loss from decomposition above 185°C. The thermal stabilities of the polymers containing phenylthio groups compared to both the chlorinated IPP and the polymers containing cyano groups were relatively good. The polymers containing a lot of phenylthio groups newly showed to be soluble in polar solvents such as MEK, cyclohexanone and 1,4-dioxane, but were insoluble in a nonpolar solvent like cyclohexane.

서 론

이소타틱 폴리프로필렌(IPP)의 사슬구조를 보면 곁가지나 극성기가 없고 결정성이 높기 때문에 내후성, 기계적인 물성이 좋아 각종 금속재료를 대신하여 이용되고 있지만, 다른수지들과의 상용성이나 접착성이 부족하여 실용에서는 어떠한 용제에도 녹지 않으며 필름으로 사용할 경우도 인쇄, 도장, 접착등이 곤란한 결점을 갖고 있다. 이러한 결점을 개선하기 위하여 IPP에 대한 염소화 반응 연구가 이루어져서 염소화 IPP가 IPP에 대한 접착력이 매우 우수하다는 것이 밝혀졌고¹⁻⁹ 이미 공업적으로 생산되어 접착제 및 인쇄잉크의 바인더, 코팅제, 선저도료의 바인더 수지등으로 쓰이고 있다. 그러나 이들 염소화 IPP는 톨루엔, 사염화탄소, 염소화에탄, 염소화벤젠등에만 용해되기 때문에 바인더 수지로서의 응용범위는 좁은 편이다.

따라서 본 연구에서는 바인더용 염소화 IPP의 용해성을 개선하기 위하여 염소화 IPP를 원료로 상간이동촉매, 치오페놀 혹은 시안화 나트륨을 이용하여 친핵치환기를 도입하는 구조변환을 하였는데, 여기서는 친핵치환 반응시의 반응용매, 친핵시약, 촉매 등에 따른 반응성을 살피고, 구조변환된 염소화 IPP의 열적 성질 및 각종용매들에 대한 용해성을 조사하였다.

실 험

시 약

본 실험에 사용한 염소화 IPP는 일본 동경화성공업의 13LP급으로 백색 pellet상이었다. 이것을 클로로포름에 녹여 3중량 % 용액으로 만든 다음, glass

filter로 여과하고, 다량의 메탄올에 침전시켜, 침전물을 50°C에서 48시간 감압 건조하였다. 건조된 염소화 IPP의 염소함량은 29.0중량%였으며, 결정화도¹⁰는 5.78%였다.

반응에 사용한 유기용매는 클로로포름, 사염화탄소, 톨루엔, 클로로벤젠, o-디클로벤젠 등이었고 이들 용매는 건조후 증류하여 이용하였다.

상간이동촉매는 테트라부틸암모늄브로마이드(TBAB), 테트라부틸포스포늄브로마이드(TBPB), 메틸트리알킬(C_8-C_{10})암모늄클로라이드(Adogen 464)등을 썼는데 모두 Aldrich사의 제품으로 정제없이 사용하였다.

친핵치환시약으로 치오페놀(Aldrich사), 시안화 나트륨(Hayashi Pure Chemical사)등을 정제없이 사용하였다.

기 기

염소화 IPP 및 친핵치환된 염소화 IPP재료의 구조분석을 위하여는 필름 및 용액상태($CDCl_3$)의 시료들을 Bio-Rad Digilab Division사의 적외선분광계(IR) FTS-80 및 Bruker사의 핵자기 공명분석기(^1H-NMR)AM-300(300Mz)등에 각각 적용하였으며, 결정화도 측정에는 Rikagu사의 X선 회절분석기(D-MAX 3B)가 쓰여졌다. 또 재료의 성분분석을 위해서는 Perkin Elmer사의 원소분석기(EA)240C를 사용하였으며, DSC 및 TGA열분석은 DuPont 910 및 DuPont 9900모델이 각각 쓰여졌다. 한편 필름재료와 표면극성 변화를 살피기 위하여 물과의 접촉각 측정에는 Rame-Hart사의 Model 100-00을 이용하였다.

염소화 IPP와 치오페놀/시안화나트륨과의 상간이동반응

모든 반응은 교반기가 부착된 150 ml의 플라스크

에 염소화 IPP 0.5 g(염소량 : 4.08 mmol)과 해당되는 염소화 용매 25ml를 넣어 완전히 용해시켰다. 여기에 해당되는 상간이동촉매 TBAB, TBPB 혹은 Adogen 464(트리알킬의 탄소수는 C₉으로 계산함)등을 0.204~0.816 mmol 넣고, 수산화나트륨 0.22g (5.50 mmol)과 치오페놀 혹은 시안화나트륨을 4.08 mmol을 25ml의 증류수에 녹여 넣어 25~90°C에서 48시간까지 반응시켰다. 이후 반응물들을 과량의 메탄올에 적가하여 침전물을 얻고, 이 침전물을 클로로포름에 녹여 glass filter로 여과하고 메탄올/물의 용적비가 70/30의 빈(貧)용매에 침전시키는 것을 2회 반복한 뒤, 과량의 메탄올에 침전시키고, 50°C에서 48시간 진공 건조하였다.

건조된 반응물의 염소함량은 Schöniger방법¹¹에 의해 염소함량을 정량한 후 계산하였는데, 염소함량은 약 0.5g 미만의 생성물 시료의 무게를 측정, 정량용 여과지로 싸고 백금망을 가대로 하여 산소분위기의 플라스크내에서 태워 연소후 나온 HCl을 0.1N KOH 용액에 흡수시키고 과량의 KOH는 1% HNO₃로 중화(pH 7.0)하였다. 용액내의 Cl⁻를 0.1N AgNO₃로 적정하였는데 지시약은 1% K₂CrO₄수용액을 썼으며 다음식에 따라 계산하였다.

$$\text{염소함량(중량\%)} = \frac{\text{ml} \times \text{N} \times \text{f} \times 0.0355}{\text{wt}} \times 100$$

wt : 시료의 채취량(g)

ml : Ag⁺ 표준액의 소비량

N : Ag⁺ 표준액의 normality

f : Ag⁺ 표준액의 factor

구조변환된 염소화 IPP의 용해성 시험

구조변환된 재료들의 용해성을 살피기 위하여 용해성 파라미터의 값이 8.2~12.1범위의 극성 및 비극성 용매들에 대한 용해성 유무를 실온 및 가온상태에서 관찰하였다.

구조변환된 염소화 IPP의 임계계면장력

ASTM D1876-72 및 JIS 6788-84의 방법들에 의하여 포름알데히드(표면장력 : 30 dyne/cm)와 에틸

렌글리콜모노에틸에테르(표면장력 : 56 dyne/cm)를 정해진 배합비로 혼합하여 30~56 dyne/cm 범위의 표준혼합액을 만들고 혼합비가 각기 다른 표준액들을 평활한 필립 시편위에 도포하면서 필립에 잘 젖는 상태의 표준액이 어느 것인 가를 실온에서 관찰하였으며, 산술적으로 계산된 해당 표준액의 표면장력을 근거로 임계계면장력의 값들을 구하였다.

결과 및 고찰

최근 상간이동반응을 이용한 고분자 개질을 통해 새로운 고분자의 합성 및 기능화 등이 다양하게 이루어지고 있다.^{12~18} 상간이동반응을 이용한 액정고분자의 합성¹³과 클로로메틸화 폴리스티렌,¹⁴ 폴리피클로로히드린,¹⁵ 폴리염화비닐,^{16,17} 폴리(2-클로로에틸비닐에테르)¹⁹등 염소화 수지들에 대한 친핵치환기의 도입을 들 수 있다. 이와 관련하여 염소화 IPP는 염소화 지방족 및 방향족의 일부 용매에만 용해가 되기 때문에 페인트, 코팅제, 및 잉크의 바인더로 이용시 기타의 일반 용매들에 대한 용해성 부족으로 응용범위가 좁은 것이 결점이었다. 그런 까닭에 본 연구에서는 염소화 IPP중의 일부 염소성분들을 치오페놀 및 시안화나트륨등의 친핵시약과 치환되게 함으로써 각종 용매에 보다 용해성이 향상되도록 구조변환된 염소화 IPP를 얻었다.

치오페놀에 의한 치환반응

치오페놀에 의한 염소화 IPP의 상간이동 치환반응시 반응용매의 효과를 살피기위하여 염소화 IPP/치오페놀/수산화나트륨/상간이동촉매등의 반응원료에 유전상수가 다른 염소화 지방족 및 방향족 용매를 선택, 용매/물의 비를 일정히 하고 반응시켜 Table 1과 같은 결과를 얻었다. Table 1에서 보는 바와 같이 TBAB를 상간이동 촉매로 사용했을 때는 유전상수의 값이 크고 염소화 방향족 용매일수록 치환반응이 효과적이었다. 즉 상간이동 촉매로 사용된 TBAB의 테트라부틸암모늄양이온이 치오페놀레이트 음이온과 분리되어 유기상으로 추출될 때 유기용매층의 유전상수의 값이 클수록 그 양이온과 음이온의

상간이동반응에 의한 염소화 이소탁틱 폴리프로필렌의 구조변환

상호작용에너지가 작아져 서로 분리되기 쉽고, 보다 치환효과가 좋았던 것으로 사료된다.¹⁹ 또 치환효과가 좋은 방향족 용매인 톨루엔, 클로로벤젠, o-디클로로벤젠 등을 TBPB, TBAB, Adogen 464 등 상간이동 촉매들과 병용한 실험결과는 Table 2와 같았는

데 이중에서는 TBPB가 가장 효과적이다. 이는 우선 동일한 탄소수를 갖고 있는 TBPB는 TBAB보다 양이온 반경이 조금 더 커서 양이온/음이온간의 상호작용에너지가 적어 유기용매층으로의 추출이 용이하고 유기용매층에서도 페닐치올레이트음이온의 분리

Table 1. Phase Transfer Reaction of Chlorinated IPP with Thiophenol using Various Solvents in the Presence of TBAB(4.08mmol) at 20°C for 48 hrs

Exp. no	Starting resin	Solvent	Product anal. ^a		Functional yield/g, wt%
	m equiv./g Cl		m equiv./g Cl S		
E1	8.17	Carbon tetrachloride(2.24) ^b	7.59	0.56	11.0 ^c
E2	8.17	Chloroform(4.81)	7.02	1.06	20.8
E3	8.17	Toluene(2.39)	6.49	1.49	29.2
E4	8.17	Chlorobenzene(5.71)	5.81	2.01	39.4
E5	8.17	o-Dichlorobenzene(9.93)	5.33	2.35	46.0

^aCalculated by chlorine analysis.

^bDielectric constant obtained from reference²¹.

^cFunctional group yield/g based on 100% conversion/g.

Table 2. Phase Transfer Reaction of Chlorinated IPP with Thiophenol using Various Solvents and Catalysts for 20 hrs

Exp. no	Starting resin	Solvent ^a	Catalyst	Reaction temp.(°C)	Product anal. ^b		Functional yield/g, wt%
	m equiv./g Cl				m equiv./g Cl S		
F1	8.17	I(2.39) ^c	TBPB(0.1) ^d	60	4.29	3.02	59.2 ^e
F2	8.17	I(2.39)	TBAB(0.1)	60	4.74	2.74	53.7
F3	8.17	I(2.39)	Adogen 464(0.1)	60	5.02	2.36	50.2
F4	8.17	II(5.71)	TBPB(0.05)	60	4.55	2.86	56.0
F5	8.17	II(5.71)	TBPB(0.1)	25	5.08	2.52	49.3
F6	8.17	II(5.71)	TBPB(0.1)	60	3.98	3.20	62.7
F7	8.17	II(5.71)	TBPB(0.1)	90	3.45	3.50	68.6
F8	8.17	II(5.71)	TBPB(0.2)	60	2.93	3.78	74.1
F9	8.17	II(5.71)	TBAB(0.1)	60	4.37	2.97	58.2
F10	8.17	II(5.71)	Adogen 464(0.1)	60	5.35	2.36	46.2
F11	8.17	III(9.93)	TBPB(0.1)	60	3.92	3.24	63.5
F12	8.17	III(9.93)	TBAB(0.1)	60	4.35	2.98	58.4
F13	8.17	III(9.93)	Adogen 464(0.1)	60	5.21	2.43	47.6

^a I : Toluene, II : Chlorobenzene, III : o-Dichlorobenzene.

^b Calculated by chlorine analysis.

^c Dielectric constant obtained from reference²¹.

^d Mole ratio of catalyst to the chlorine contained in chlorinated IPP.

^e Functional group yield/g based on 100% conversion/g.

가 용이하기 때문인 것으로 사료된다.^{19,20} 또 Adogen 464와 TBAB를 비교해보면 Adogen 464는 탄소수가 25~31개 정도인 비대칭 암모늄양이온으로 이루어져 있어 양이온 반경과 친유성이 크다. 따라서 톨루엔과 같이 유전상수가 작은 용매에서는 Adogen 464의 효과가 조금 나아보였고 클로로벤젠과 *o*-디클로로벤젠과 같이 유전상수가 큰 용매에서는 TBAB 효과가 더 좋았다. 이와 관련하여 Herriott와 Picker²⁰는 1-브로모옥탄의 치오페놀에 의한 상간이동 반응시 촉매의 양이온 반경이 크거나 대칭구조일 경우보다 효과적이라고 주장한 바가 있다. 한편 반응온도 60°C에서 각촉매들을 사용할 때의 치환반응율은 Fig. 1~3에서 보는 바와 같이 치환율이 적은 초기 반응에서는 치환 반응속도가 매우 빠른속도로 증가하다가 치환율이 42~52 중량% 범위를 넘어서면서 크게 둔화되었고 이때부터는 Fig. 3에서 보는 바와 같이 촉매량들을 증가시켜도 치환율에 변화를 주지 못했다. 치오페놀에 의해 구조변환된 염소화 IPP의 구조확인은 Fig. 4 및 Fig. 5에서 보는 바와 같이 IR 및 ¹H-NMR 스펙트럼등에 의해 이루어졌는데 Fig. 4에서는 1580 cm⁻¹의 치올의 벤젠환에 의한 C=C

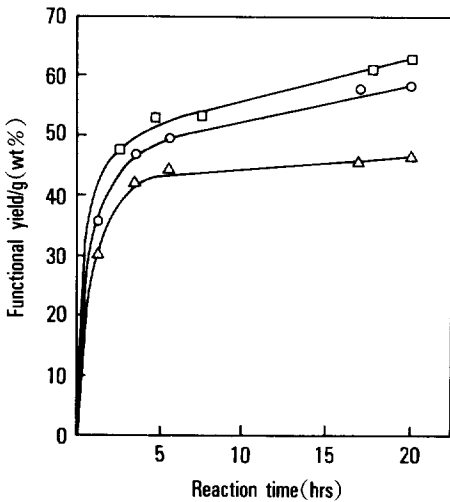


Fig. 1. Effect of catalyst(4.08mmol) upon functional yield in phase transfer reaction of chlorinated IPP with thiophenol using chlorobenzene at 60°C ; (□) TBPB, (○) TBAB and (△) Adogen 464.

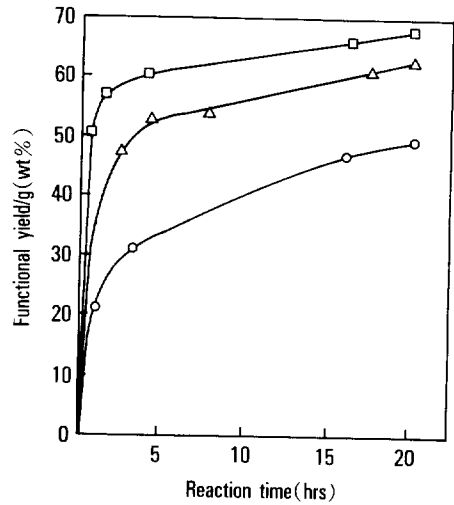


Fig. 2. Effect of temperature upon functional yield in phase transfer reaction of chlorinated IPP with thiophenol using chlorobenzene and TBPB(0.408mmol) as the solvent and catalyst ; (○) 25°C, (△) 60°C and (□) 90°C.

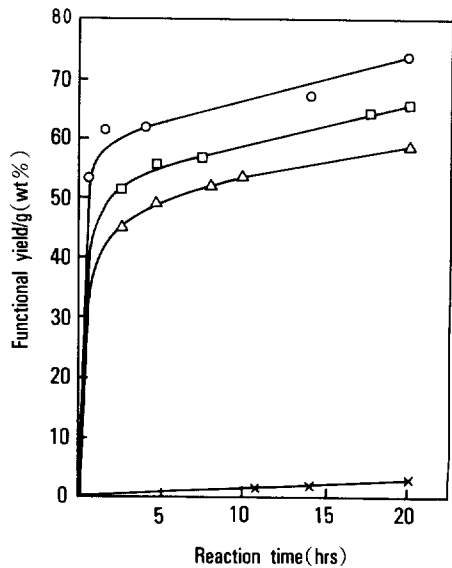


Fig. 3. Effect of catalyst concentration upon functional yield in phase transfer reaction of chlorinated IPP with thiophenol using chlorobenzene and TBPB as the solvent and catalyst at 60°C ; mole ratio of TBPB/chlorinated IPP : (×) 0, (△) 0.05, (□) 0.1 and (○) 0.2.

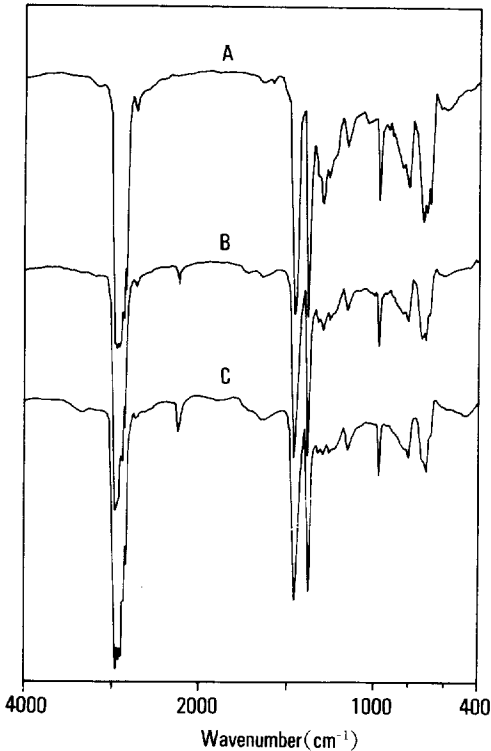


Fig. 4. IR spectra of the chlorinated IPPs modified by phenylthio groups ; (A) : chlorinated IPP. (B) : (A) modified by phenylthio groups(Tab. 1, E1)(C) : (A) modified by phenylthio groups(Tab. 2, F11)

peak가 새로이 나타났고, 치환된 치올환에 의해 $760\sim 650\text{ cm}^{-1}$ 범위에서의 peak강도가 증대되었다. 한편 Fig. 5에서는 $87.1\sim 7.5\text{ ppm}$ 에서 용매로 사용한 CDCl_3 와 일부겹치기는 했지만 구조변환된 시료에서 방향족 C-H peak가 새로이 나타남을 보였고, 이것은 별도실험에 의한 염소분석을 통해 다시 확인될 수 있었다.

시아나화나트륨에 의한 치환반응

시아나화나트륨에 의한 염소화 IPP의 상간이동 치환 반응시 반응용매 효과를 살피기 위하여 염소화 IPP /시아나화나트륨/상간이동촉매등의 반응원료에 염소화 IPP의 용매로 유전상수가 각기 다른 톨루엔, 클로로벤젠, o-디클로로벤젠등의 방향족 용매를 선택, 용매/물의 비를 일정히 하고 반응시켜 Table 3과 같은

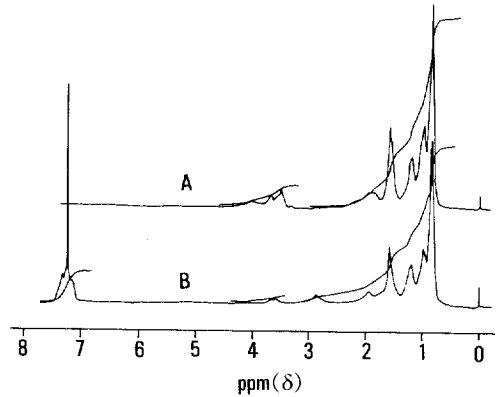


Fig. 5. $^1\text{H-NMR}$ spectra of the chlorinated IPP modified by phenylthio groups ; (A) : chlorinated IPP, (B) : (A) modified by phenylthio groups(Tab. 2, F 11)

결과를 얻었다. Table 3에서 보는 바와 같이 다른 촉매들에 비교한 Adogen 464 촉매의 경우 톨루엔, 클로로벤젠, o-디클로로벤젠순으로 치환반응율이 점차 감소하였는데, 상대적으로 친유성이 크다고 여겨지는 이 촉매는 물에는 물론 사용된 모든 유기용매들에 잘 용해되며, 유전상수의 값이 큰 극성 용매에서 보다는 유전상수의 값이 적은 비극성 용매에 더욱 잘 섞이며 계면에서의 접촉반응에 효과가 있었던 것으로 사료된다. 상대적으로 유전상수가 큰 o-디클로로벤젠을 용매로 사용할 때 각 촉매에 의한 시아노기의 치환반응율을 보면 TBPB, TBAB, Adogen 464순으로 나타났고 이 용매와 TBPB촉매의 조합은 실험결과중 최고의 치환반응율을 보였다. 한편 시아나화나트륨의 친핵시약에 의한 상간이동반응은 60°C 의 온도에서 일어나지 않았으며, 본 실험조건에서는 90°C 가 되어야만 양호한 치환반응율을 보였다. 그러나 별도의 실험결과 그 이상의 온도에서의 치환반응은 오히려 염소화 IPP의 탈염화수소 반응을 촉진시키는 결과를 가져와 치환반응율이 저하하는 현상을 보이기도 하였다. 시아나화나트륨의 친핵시약에 의해 구조변환된 염소화 IPP의 구조확인인 Fig. 6에서 보는 바와 같은 IR 스펙트럼에서 이루어졌는데 2250cm^{-1} 에서 $\text{C}\equiv\text{N}$ peak가 새로 나타났으며 이것은

Table 3. Phase Transfer Reaction of Chlorinated IPP with Sodium Cyanide using Various Solvents and Catalysts(4.08mmol) for 20hrs

Exp. no	Starting resin m equiv./g Cl	Solvent ^a	Catalyst	Reaction temp.(°C)	Product anal. ^b m equiv./g		Functional yield/g, wt%
					Cl	N	
G1	8.17	I(2.39) ^c	Adogen 464	90	5.68	2.55	28.7 ^d
G2	8.17	I(5.71)	Adogen 464	90	6.15	2.06	23.2
G3	8.17	III(9.93)	Adogen 464	90	6.46	1.73	19.6
G4	8.17	III(9.93)	TBPB	90	5.61	2.62	29.5
G5	8.17	III(9.93)	TBAB	90	5.98	2.24	25.2
F6	8.17	III(9.93)	TBAB	60	trace	—	—

^a I : Toluene, II : Chlorobenzene, III : o-Dichlorobenzene.

^b Calculated by chlorine analysis.

^c Dielectric contant obtained from reference.²¹

^d Functional group yield/g based on 100% conversion/g.

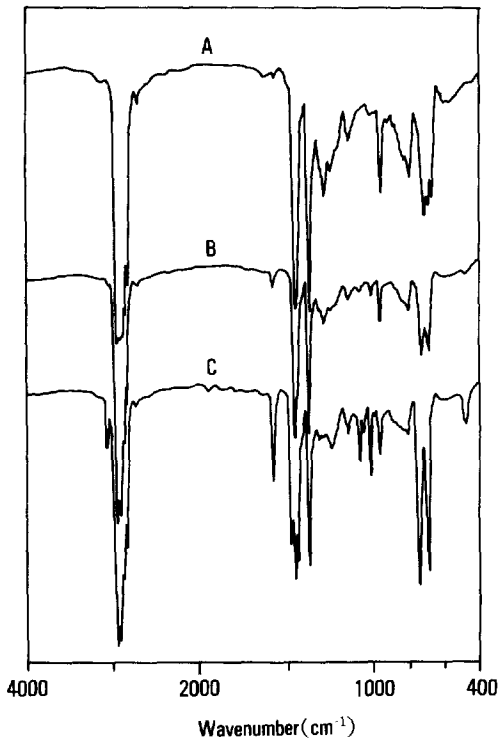


Fig. 6. IR spectra of the chlorinated IPP modified by cyano groups ; (A) : chlorinated IPP, (B) : (A) modified by cyano groups(Tab. 3, G3), (C) : (A) modified by cyano groups(Tab. 3, G4).

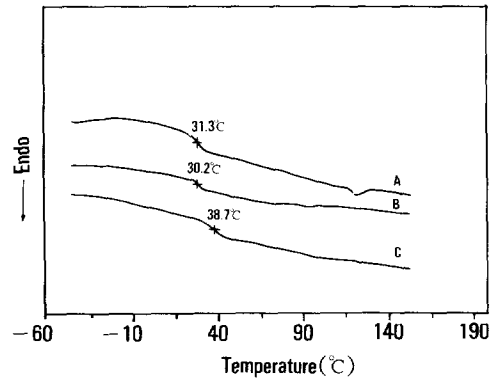


Fig. 7. DSC thermograms of the chlorinated IPP modified by phenylthio- and cyano groups under nitrogen ; heating rate 10°C/min ; (A) : chlorinated IPP, (B) : (A) modified by phenylthio groups(Tab. 2, F 11), (C) : (A) modified by cyano groups(Tab. 3, G5).

별도실험으로 원소분석을 통해 다시 확인되었다.

열적 성질

구조변환된 염소화 IPP의 유리전이온도(T_g) 및 열안정성을 살펴보기 위하여 DSC 및 TGA열분석을 하였는데 그 결과는 Fig. 7~9와 같았다. Fig. 7은 페닐치오기 및 시아노기로 친핵치환된 염소화 IPP의 DSC열분석으로 T_g 값은 각각 30.2°C 및 38.7°C였는데 원시료인 염소화 IPP의 T_g 값 31.3°C와 별 차이가

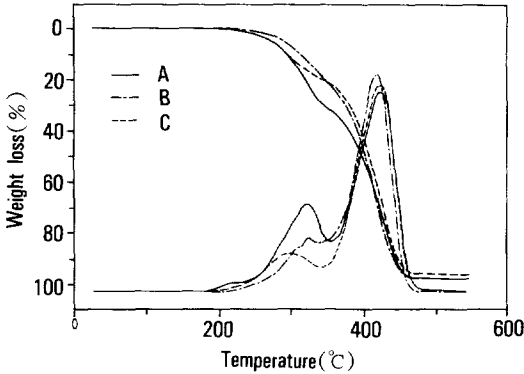


Fig. 8. TGA data of the chlorinated IPPs modified by phenylthio- and cyano groups under nitrogen ; heating rate 10°C/min ; (A) : chlorinated IPP, (B) : (A) modified by phenylthio groups(Tab. 2, F11)(C) : (A) modified by cyano groups(Tab. 3, G4).

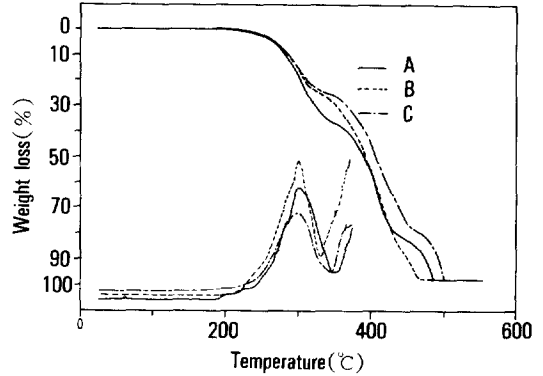


Fig. 9. TGA data of the chlorinated IPPs modified by phenylthio- and cyano groups under air ; heating rate 10°C/min ; (A) chlorinated IPP, (B) : (A) modified by phenylthio groups(Tab. 2, F11), (C) : (A) modified by cyano groups(Tab. 3, G4).

없었다. 별도실험에 의해 이러한 종류의 치환기는 친핵시약종류는 물론 친핵치환반응에 따라서도 T_g 값에 미치는 영향이 작은 것으로 나타났다. 한편 DSC상에서 용점(T_m) 116.8°C의 염소화 IPP는 치오페놀이나 시안화나트륨에 의한 친핵치환반응을 많이 시키면 구조변환된 염소화 IPP의 경우 T_m 이 관찰되지 않았다.²³

Fig. 8은 페닐치오기 및 시아노기로 친핵치환된 염소화 IPP를 질소기류하에서 TGA 열분석을 한 결과인데, Fig. 8에서 보는 바와 같이 질소기류하 TGA열분석시 페닐치오기나 시아노기가 치환된 염소화 IPP의 열분해 개시온도는 208°C부근으로 원시료인 염소화 IPP의 185°C보다 양호한 초기 열안정성을 보였으며, 60%까지 중량손실이 있는 열분해과정까지는 친핵시약으로 구조변환된 염소화 IPP들은 페닐치오기, 시아노기등이 많이 도입된 것일 수록 원시료인 염소화 IPP에 비해 중량감소가 서서히 일어나 지구적인 내열성을 나타내었다. 또 Fig. 9와 같은 공기기류하의 TGA 열분석에서는 변환구조에 따른 열분해 개시온도가 질소기류하에서와 유사하게 나타났으나, 열분해 개시부터 TGA상의 20%중량손실이 있는 과정까지는 오히려 구조변환된 염소화 IPP들이 염소화 IPP와 아주 흡사한 열분해 곡선을 나타내어,

이 조건에서는 구조변환된 염소화 IPP의 초기 열분해는 주로 염소화 IPP의 열적 취약구조²⁴에 기인되는 것으로 판단되었다.

용해성 시험

염소화 IPP는 IPP수지에 대한 접착특성^{1,6-9}을 갖고 있기 때문에 이들 수지 재료는 바인더나 코팅제 성분으로 쓰이고 있지만 이 재료는 클로로포름, 사염화탄소, 톨루엔, 클로로벤젠, *o*-디클로로벤젠등의 일부 염소화 지방족 및 방향족 용매에만 용해되는 관계로 바인더의 용매선택에 제한이 있었다. 이를 개선하기 위하여 치오페놀, 시안화나트륨등에 의한 친핵치환이 이루어져 구조변환된 염소화 IPP에 대한 용해성이 시험되었고 그 결과는 Table 4와 같았다. Table 4에서 보는 바와 같이 구조변환된 염소화 IPP는 염소화 IPP의 기존용매들인 사염화탄소, 톨루엔, 벤젠 등의 비극성용매와 클로로포름, THF, 클로로벤젠, *o*-디클로로벤젠등 용해도 파라미터 8.2~10.0범위의 극성계 용매에는 모두 용해되었으며 이외에도 염소화 IPP수지가 용해되지 않는 MEK, 시클로헥산, 1,4-디옥산, 니트로벤젠등의 극성용매에 용해성이 있었다. 그러나 용해도 파라미터 12.0~12.1의 DMSO와 DMF등에는 용해성이 없었고, 시클로헥산과 같은 비극성용매에는 오히려 용해성이

Table 4. Solubility of the Chlorinated IPPs Modified by Phenylthio- and Cyano Groups

Solvent	Solubility ^a			
	CIPP ^b	MCIPP ₁ (F10)	MCIPP ₂ (F8)	MCIPP ₃ (G4)
Cyclohexane(8.2) ^c	- +	- +	--	--
Carbon tetrachloride(8.6)	++	++	++	- +
Toluene(8.9)	++	++	++	++
THF(9.1)	++	++	++	++
Benzene(9.2)	++	++	++	++
Chloroform(9.3)	++	++	++	++
MEK(9.3)	--	--	- +	- +
Chlorobenzene(9.5)	++	++	++	++
Cyclohexanone(9.9)	- +	++	++	++
o-Dichlorobenzene(10.0)	++	++	++	++
1,4-Dioxane(10.0)	--	- +	++	--
Nitrobenzene(10.0)	--	--	--	--
DMSO(12.0)	--	--	--	--
DMF(12.1)	--	--	--	--

^a ++ : soluble at room temp., - + : partially soluble at room temp. or soluble by heating, -- : insoluble.

^b CIPP : chlorinated IPP, MCIPP₁ & MCIPP₂ : chlorinated IPP modified by phenylthio groups, MCIPP₃ : chlorinated IPP modified by cyano groups.

^c Solubility parameter obtained from reference²².

Table 5. Critical Surface Tensions and Water Contact Angles of the Chlorinated IPPs Modified by Phenylthio- and Cyano Groups

Sample	Modified groups ^a	Functional yield/g.wt %	Critical surface tension (dyne cm ⁻¹)	Water contact angle(°)
E3	P	29.2 ^b	32	96.7
F10	P	46.2	32	96.9
F3	P	50.2	32	97.2
F8	P	74.1	32	97.8
G3	C	19.6	32	95.6
G4	C	29.5	32	95.2
CIPP	-	-	32	96.4
IPP	-	-	29.4 ^c	94.8

^a P : phenylthio, C : cyano

^b Functional group yield/g based on 100% conversion/g.

^c Obtained from reference²³.

저하되었다. 이외에 염소화 IPP수지의 접착특성과 관련하여 구조 변환된 염소화 IPP 필름재료에 대한 표면의 극성변화 및 친수성(또는 친유성)등을 살펴

기 위하여 임계계면장력, 물과의 접촉각등을 조사한 결과는 Table 5와 같았는데, 염소화 IPP를 원시료로 하여 페닐치오기나 시아노기로 부분 구조변환된 염소

화 IPP들에서는 치환반응율이 증가해도 임계계면장력이나 몰과의 접촉각등 측정치들의 변화가 관찰되지 않았다. 여기서 동일조건으로 측정된 폴리에틸렌의 임계계면장력이 31 dyne/cm, 그 기본구조에 염소 및 시아노기가 도입된 폴리염화비닐 및 폴리아크릴로니트릴등의 임계계면장력이 각각 39 dyne/cm, 44 dyne/cm였다는 것을 감안해본다면, 폴리프로필렌을 원시료로 하는 염소화 IPP의 임계계면장력 32 dyne/cm는 상대적으로 적은 값이라고 여겨졌으며, 페닐치오기 및 시아노기등으로 부분 구조변환된 염소화 IPP의 표면특성치들은 염소화 IPP원시료와 차이가 없음을 나타내었다.

결 론

염소화 이소탁틱폴리프로필렌(IPP)을 테트라부틸포스포늄 브로마이드(TBPB), 테트라부틸 암모늄 브로마이드(TBAB), 메틸트리알킬 암모늄 클로라이드(Adogen 464)등의 상간이동촉매 존재하에서 치오페놀, 시안화나트륨등에 의한 친핵치환반응을 하여 친핵치환기가 도입되어 구조변환된 염소화 IPP들을 얻었다.

1. 치오페놀 및 시안화나트륨에 의한 구조변환시 반응용매는 클로로포름, 사염화탄소등의 염소화 지방족용매보다는 클로로벤젠, *o*-디클로로벤젠등의 염소화 방향족용매가 효과적이었으며, 치오페놀은 60°C이하에서도 변환이 이루어지는 반면에 시안화나트륨은 90°C가 되어야 변환이 되었다. 그때 촉매의 활동력은 TBPB>TBAB>Adogen 464 순이었다.

2. DSC 및 TGA 열분석으로 구조변환된 염소화 IPP 모두가 염소화 IPP와 비슷한 T_g 를 가졌으며, 페닐치오기로 구조변환된 염소화 IPP는 초기 열분해 온도가 염소화 IPP보다 20°C이상 높아졌다.

3. 구조변환된 염소화 IPP는 염소화 IPP의 양용매들에는 물론 MEK, 시클로헥산, 1,4-디옥산등의 극성용매들에도 용해성을 갖게 되었다.

참 고 문 헌

1. T. Ohsika, *Kobunshi*, **9**, 903 (1960).
2. K. Nakao, *Setchaku*, **7**, 13 (1963).
3. Toyo Chemical Co. : Japan Pat. 73-05, 795 (1973).
4. Sanyo Pulp Co. : Japan Kokai Pat. 73-08, 856 (1973).
5. Hoechst Co. : Germany Pat. 1,420,422 (1972).
6. K. Mitani, T. Ogata, M. Iwasaki, *J. Polym. Sci. : Polym. Chem. Ed.*, **12**, 1653 (1974).
7. Y. Aoki, in *Macromolecular Chemistry*, Tokyo-Kyoto 1966(J. Polym. Sci. C.), I. Sakurada, S. Okamura, Eds., Interscience, New York, 1968, p.855.
8. T. W. Campell, D. J. Lyman, *J. Polym. Sci.*, **55**, 169 (1961).
9. Y. Aoki, *J. Polym. Sci. Part C*, **23**, 855 (1968).
10. A. Weidinger, P. H. Hermans, *Makromol. Chem.*, **50**, 98 (1961).
11. W. Schöniger, *Z. Anal. Chem.*, **181**, 28 (1961).
12. C. Mijangos, J. M. Gomez-Elvira, G. Martinez, J. Millan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 1685 (1989).
13. S. H. Chen, Y. F. Maa, *Macromolecules*, **21**, 904 (1988).
14. T. Iizawa, T. Nishikubo, Y. Masuda, M. Okawara, *Macromolecules*, **17**, 992 (1984).
15. T. Nishikuro, T. Shimokawa, T. Fujii, T. Iizawa, Y. Harita, M. Koshiba, *J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem.*, **26**, 2881 (1988).
16. G. Martinez, C. Mijangos, J. Millan, *Macromol. Sci-Chem.*, **A17**(7), 1129 (1982).
17. G. Martinez, C. Mijangos, *J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem. Ed.*, **26**, 1629 (1988).
18. T. Iizawa, T. Nishikubo, M. Ichikawa, Y. Sugawara, M. Okawara, *J. Polym. Sci. : Polym. Chem. Ed.*, **23**, 1893 (1985).
19. C. M. Starks, *Chemtech*, 110 (1980).
20. A. W. Herriott, D. Picker, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 2345 (1975).

21. J. A. Dean, Handbook of Organic Chemistry 1st ed., McGraw-Hill Book Co., New York 1987, Chapter 4, p.47.
22. J. Brandrup, E. H. Immergut, Polymer Handbook 3rd ed., John Wiley & Sons, inc., New York 1989, Chapter 7, p.528.
23. I. H. Park, J. C. Jung, *Pollimo*, **10**(3), 227 (1986).
24. J. Brandrup, E. H. Immergut, Polymer Handbook 3rd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York 1989, Chapter 6, p.414.