

## 반응성 폴리올레핀의 Graft 공중합

이 동 호<sup>†</sup> · 김 태 욱 · 박 준 려\* · 박 인 하\*

경북대학교 고분자공학과, \*SK(주) 대덕연구원  
(1997년 5월 16일 접수)

### Graft Copolymerization onto Reactive Polyolefin

Dong-ho Lee<sup>†</sup>, Tae-wook Kim, Joon-ryeo Park\*, and In-ha Park\*

Dept. of Polymer Science, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

\*R&D Center, SK Corp., Taejon, Korea

(Received May 16, 1997)

**요약:** 프로필렌과 비공액디엔의 공중합체인 반응성 폴리올레핀(RPO)에 비닐단량체를 graft 공중합할 경우에, 개시제 및 단위체의 농도가 증가함에 따라 graft율이 증가하였으며, 반응시간에 따라서는 graft율이 증가하다가 거의 일정하게 되었다. 또한 graft효율의 변화도 유사한 경향을 나타내었다. Graft 공중합체를 상용화제로 사용한 이소타틱 폴리프로필렌(iPP)과 폴리스티렌(PS), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 및 나일론 6과의 블렌드 실험에서 iPP/RPO-g-PS/PS, iPP/RPO-g-PMMA/PMMA 및 iPP/RPO-g-폴리아크릴산/나일론 6 등의 계에서는 상용성이 향상되었으나, iPP/RPO-g-PAA/PMMA 계에서는 graft 공중합체의 상용화제 효과를 볼 수 없었다.

**ABSTRACT:** For the graft copolymerization of vinyl monomers onto reactive polyolefin (RPO) which is copolymer of propylene and nonconjugated diene, the graft yield increased with initiator and monomer concentration. With increasing the reaction time, the graft yield increased to become constant. The change of graft efficiency exhibited a similar tendency to that of graft yield. For the study of blends of isotactic polypropylene (iPP) with polystyrene (PS), poly(methyl methacrylate) (PMMA) or Nylon 6 by using the graft copolymer as compatibilizer, it was found that iPP/RPO-g-PS/PS, iPP/RPO-g-PMMA/PMMA and iPP/RPO-g-poly(acrylic acid) (PAA)/Nylon 6 blend systems exhibited improved compatibility. But, in iPP/RPO-g-PAA/PMMA blend system, the graft copolymer was not effective compatibilizer.

**Keywords:** reactive polyolefin, vinyl monomer, graft copolymerization, compatibilizer, blend.

### 서 론

폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP)으로 대표되는 폴리올레핀 수지는 기계적 물성과 광택, 내열성, 투명성, 내습성, 내약품성 등이 뛰어나고 성형가공성이 좋아 응용분야가 넓고, 성능 대비 가격이 저렴하여 가장 광범위하게 사용되고 있는 대표적인 범용수지 중의 하나이다. 그러나, 우수한 기계적 성질에도 불구하고 분자구조가 포화지방족 탄화수소로 이루어

져 있어 그 자체로는 극성 및 반응성이 작아 graft 반응, 가교반응 등이 극히 제한적이며, 다른 수지들과의 블렌드화가 어렵고, 접착성, 인쇄성, 염색성, 도장성 등의 성질이 부족한 결점을 가지고 있다.<sup>1</sup> 따라서 폴리올레핀 수지에 극성 또는 반응성 관능기를 부여하고자 하는 시도들이 많이 연구되어오고 있다.<sup>2-10</sup> 이러한 연구들의 일환으로 최근에는 적당한 디엔을 올레핀과 공중합시키는 방법이 적극적으로 검토되고 있다. 사용되는 디엔 공단량체로는 butadiene, iso-

prene, 1,3-pentadiene 등의 공액디엔류와 1,4-hexadiene, 1,5-heptadiene, 1,7-octadiene 등의 비공액디엔류가 있으나, 공액디엔류의 경우에는 Ziegler-Natta 촉매를 사용하여 입체규칙성과 적절한 활성을 유지하면서 프로필렌과 공중합시키기는 매우 어려워서, 비공액디엔류와의 공중합에 관심을 기울이고 있다.<sup>11,12</sup> 이러한 올레핀과 비공액디엔과의 공중합체는 측쇄에 C=C 결합을 가지고 있으므로, C=C 결합의 화학반응을 이용한 중합체의 개질이 용이하다. 따라서 작용기가 존재하지 않는 폴리올레핀을 화학적으로 개질하여 그 용도를 다양화시킬 수가 있으므로 측쇄에 C=C 결합을 가지는 올레핀과 비공액디엔의 공중합체를 반응성 폴리올레핀 (RPO)이라고 한다.

본 연구에서는 제조된 RPO의 용도개발을 위한 하나의 방법으로 여러가지 비닐단량체를 프로필렌 RPO의 C=C 결합에 graft하였다. 이때 비닐단량체의 종류 및 농도, 개시제의 농도, 반응시간 등의 graft 조건에 따른 graft율 및 graft효율을 조사하여 최적의 graft 조건을 찾아 내하고자 하였다. 그리고 이 소타틱 폴리프로필렌과 비닐중합체의 블렌드에 graft된 RPO를 첨가하여 상용화제로써의 응용 가능성을 검토하여 보았다.

## 실 험

**시 약.** RPO의 graft 반응에 용매로 사용된 *m*-크실렌 (Junsei Chemical Co., Japan)은 CaH<sub>2</sub>를 넣고 6시간 동안 환류시켜 수분을 제거한 다음 증류하여 사용하였다. 사용된 비닐단량체인 스티렌 (St, Junsei Chemical Co., Japan), 메틸메타크릴레이트 (MMA, Wako Chemical Co., Japan), 아크릴산 (AA, Junsei Chemical Co., Japan) 등도 CaH<sub>2</sub>로 수분을 제거한 후 감압증류하여 사용하였다. Graft 반응의 개시제로 라디칼 개시제인 benzoyl peroxide (BPO, Young Woo Chemical Co. Ltd., Korea)를 사용하였고, graft 반응 후에 단독중합체를 제거하기 위한 용매로 methylethylketone (MEK, Duksan Pham. Co., Korea) 및 에탄올 (Hayman Ltd., England)을 사용하였다.

**Graft 공중합.** RPO를 *m*-크실렌에 완전히 녹이고 80 °C에서 라디칼 개시제를 첨가한 후 St, MMA,

AA 등을 주입하여 일정시간 반응시켰다. 반응이 완료되면 반응용액을 냉각시킨 다음에 다량의 메탄올 (AA의 경우, 아세톤)을 가하여 생성물을 여과분리 및 세척하고, 얻어진 중합체는 Soxhlet 장치에서 끓는 MEK (AA의 경우에는 에탄올)을 사용하여 St, MMA, AA의 단독중합체를 제거한 후 진공오븐에서 건조시켰다. 건조시킨 graft 공중합체의 무게를 측정하고 넣어준 RPO 무게와의 차이 즉 graft된 비닐단량체의 무게를 RPO의 무게로 나누어 graft율을 구하였고,<sup>13,14</sup> graft된 비닐단량체의 무게를 graft 반응의 생성물 (단독중합체와 graft 공중합체)의 무게와 RPO 무게의 차이 즉 반응에 참여한 전체 비닐단량체의 무게로 나누어 graft효율을 구하였다.<sup>15</sup>

$$\text{Graft율 (Graft yield, wt\%)} = \frac{W_g - W_i}{W_i} \times 100$$

$$\text{Graft효율 (Graft efficiency, wt\%)} = \frac{W_g - W_i}{W_t - W_i} \times 100$$

$W_g$ : graft 공중합체의 무게

$W_i$ : 처음 넣어준 RPO의 무게

$W_t$ : 단독중합체의 무게 + graft 공중합체의 무게

**블렌드.** 이소타틱 폴리프로필렌 (iPP)을 폴리스티렌 (PS), 폴리메틸메타크릴레이트 (PMMA), 나일론 6 등과 블렌드하였고, graft된 RPO를 상용화제로 첨가하였다. 이때 Plasti-corder PLE 331 (Brabender, U.S.A.)로 180 °C, 70 rpm에서 10분 동안 블렌드하였다.

블렌드의 제조에 사용한 iPP, PS, PMMA, 나일론 6의 제조 회사 및 기본 성질을 Table 1에 주었다.

**기기 분석.** Graft 공중합체 및 블렌드물의 열적 성질을 DSC (DuPont TA 2000)로 관찰하였는데, 20 °C/min의 속도로 가열하면서 녹는점 ( $T_m$ )을 측정하였고 205 °C에서 2분간 완전히 용융시킨 후 20 °C/min으로 냉각하면서 결정화온도 ( $T_c$ )를 측정하였다.

RPO의 미세구조와 디엔의 함량은 <sup>13</sup>C-NMR (Bruker ARX300, 74.5 MHz)을 이용하여 1,2,4-trichlorobenzene/benzene-d<sub>6</sub>로 10% 고분자 용액을 만들어 135 °C에서 스펙트럼을 얻었다. 이때 <sup>13</sup>C-NMR 스펙트럼의 chemical shift는 Lindman-

**Table 1. Basic Data of Polymers Used in Blend**

polymer	maker	$T_m$ (°C)	$T_c$ (°C)	remark
iPP	K.P.I.C	158.9	106.8	$M_w = 220000$
PS	Cheil Industries	-	-	$M_w = 35000$
PMMA	LG Chemical	-	-	$M_w = 85000$
Nylon 6	Hyosung T&C	220.9	165.6	$M_n = 23000$

Adams 방법에<sup>16</sup> 의해 구하였다.

Graft 공중합체의 결정 구조는 X-ray diffractometer (XRD, Philips X-Pert)로 조사하였으며, CuK $\alpha$ -Ni filtered radiation을 사용하여  $2\theta = 5^\circ \sim 30^\circ$ , step angle = 0.02°로 측정하였다.

iPP/PS, iPP/PMMA 및 iPP/나일론 6 블렌드물의 파단면을 MEK, 포름산 등으로 처리하여 각각 PS, PMMA, 나일론 6 영역을 녹여내고, scanning electron microscopy (SEM, Jeol JSM-840)을 이용하여 이들 영역의 크기와 분포를 관찰하였다.

### 결과 및 고찰

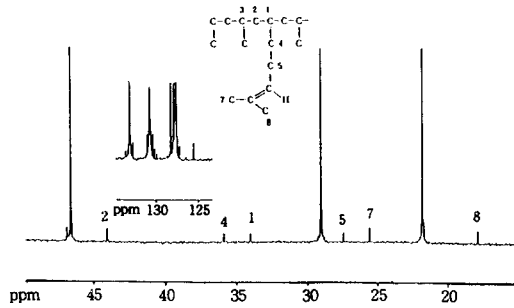
**반응성 폴리올레핀 (RPO)의 구조.** 본 연구에 사용된 프로필렌 RPO는 일본 Mitsubishi사의 제품으로 그 구조를 <sup>13</sup>C-NMR로 조사하여 스펙트럼을 Fig. 1에 나타내었다.

<sup>13</sup>C-NMR의 스펙트럼에 프로필렌 단위가 나타나는 특징적인 chemical shift 이외에 여러 peak 뿐만 아니라 C=C결합 ( $\delta = 125.6$  ppm)도 포함되어 있는 것을 확인하였으며, 가능한 RPO의 구조와 각 탄소의 chemical shift를 Fig. 1에 함께 나타내었다.

<sup>13</sup>C-NMR의 분석으로 RPO은 약 3.0 mol%의 6-methyl-1,5-heptadiene을 함유한 프로필렌 공중합체인 것을 알 수 있었다.

DSC로 조사한 RPO의 녹는점 ( $T_m$ )은 150 °C이고, 결정화온도 ( $T_c$ )는 98 °C로 iPP의 것에 비하여 다소 낮았는데 이것은 디엔이 중합체에 함유되어 있기 때문이며, 이러한 현상은 프로필렌과 higher 1-olefin과의 공중합체에서 나타나는 일반적인 현상과 동일하였다.<sup>12</sup>

**Graft 공중합.** 개시제로 benzoyl peroxide (BPO)를 사용하여 RPO에 스티렌 (St), 메틸메타크릴레이트 (MMA), 아크릴산 (AA) 등의 비닐단량체를 graft할 경우에, 여러 가지 반응조건이 graft율 및

**Figure 1.** <sup>13</sup>C-NMR Spectrum of RPO.**Table 2. Graft Yield and Graft Efficiency of St Grafting on RPO for Different BPO Concentrations**

sample	BPO (mmol/L)	graft yield (wt%)	graft efficiency (wt%)
St-1 <sup>a</sup>	21.0	0.0	0.0
St-2 <sup>b</sup>	7.0	0.2	0.4
St-3 <sup>b</sup>	14.0	4.6	3.9
St-4 <sup>b</sup>	21.0	7.2	5.4

Reaction Condition : [St] = 0.5 mol/L, 80 °C, *m*-xylene, 3h.

<sup>a</sup> Base Polymer : iPP (1.0 g),  $M_w = 220000$ .

<sup>b</sup> Base Polymer : RPO (1.0 g), C=C content in RPO : 3.0 mol%.

graft효율에 미치는 영향을 조사하였다.

**개시제 농도의 영향 :** RPO에 St을 graft하여 RPO-g-PS을 제조하는 경우에 개시제인 BPO의 농도에 따른 St의 graft율 및 graft효율을 측정하여 그 결과를 Table 2에 나타내었다.

표에서 디엔이 함유되지 않은 iPP는 본 실험조건에서 전혀 graft되지 않았으나 RPO에는 graft되는 것을 알았으며, 또한 개시제의 농도가 증가함에 따라 graft되는 St의 양이 많아짐을 알 수 있었다. 그리고 St-2에 비해 St-3에서 St의 graft율이 급격히 증가함을 볼 수 있었는데, 이는 낮은 개시제 농도에서는 생성된 라디칼의 양이 측쇄에 위치한 C=C결합과 개시반응을 일으키기에 충분하지 못하기 때문인 것으로 생각되었다.

이러한 사실은 graft효율의 변화를 통해서도 확인할 수 있었는데, St-2의 경우에 graft효율이 0.4 wt%로 graft 반응보다는 St의 단독중합이 훨씬 잘 일어남을 알 수 있었다. 개시제의 농도가 증가함에 따라 graft 효율도 또한 증가하지만 그 값은 6 wt% 미만으로,

**Table 3. Graft Yield and Graft Efficiency of MMA Grafting on RPO for Different BPO Concentrations**

sample	BPO (mmol/L)	graft yield (wt%)	graft efficiency (wt%)
MMA-1 <sup>a</sup>	21.0	0.0	0.0
MMA-2 <sup>b</sup>	7.0	2.7	26.2
MMA-3 <sup>b</sup>	14.0	11.6	43.4
MMA-4 <sup>b</sup>	21.0	15.6	49.2

Reaction Condition : [MMA]=0.5 mol/L, 80 °C, *m*-xylene, 3h.

<sup>a</sup> Base Polymer : iPP (1.0 g),  $\bar{M}_w=220000$ .

<sup>b</sup> Base Polymer : RPO (1.0 g), C=C content in RPO : 3.0 mol%.

**Table 4. Graft Yield and Graft Efficiency of AA Grafting on RPO for Different BPO Concentrations**

sample	BPO (mmol/L)	graft yield (wt%)	graft efficiency (wt%)
AA-1 <sup>a</sup>	21.0	10.8	1.9
AA-2 <sup>b</sup>	7.0	95.2	41.5
AA-3 <sup>b</sup>	14.0	96.5	49.5
AA-4 <sup>b</sup>	21.0	97.9	55.2

Reaction Condition : [AA]=0.5 mol/L, 80 °C, *m*-xylene, 2h.

<sup>a</sup> Base Polymer : iPP (1.0 g),  $\bar{M}_w=220000$ .

<sup>b</sup> Base Polymer : RPO (1.0 g), C=C content in RPO : 3.0 mol%.

St의 경우에는 graft 반응보다 단독중합체의 형성이 훨씬 우세함을 알 수 있었다.

RPO-*g*-PMMA 및 RPO-*g*-PAA의 제조에서 BPO의 농도에 따른 MMA 및 AA의 graft율 및 graft효율도 조사하여 결과를 Table 3과 4에 각각 나타내었다.

Table 3의 MMA의 경우도 St과 비슷한 거동을 보이나, 전체적으로 St보다 MMA의 graft율이 높았고 특히 MMA-2의 graft율이 같은 조건의 St-2 것보다 월등히 높은 것을 알 수 있었다. Graft효율을 비교해 보아도 MMA의 경우가 St의 것보다 약 10~50배 정도 더 큰 값을 나타내었으며, 이러한 결과로 MMA가 St보다는 graft 반응성이 크다는 것을 알 수 있었다.

Table 4의 AA의 경우에는 St이나 MMA의 경우보다 반응시간이 짧음에도 불구하고 10배 이상의 graft율을 나타내었는데, 이는 AA의 라디칼 중합속도가 St이나 MMA에 비하여 아주 크기<sup>17</sup> 때문이다. 그리고 개시제의 농도에 따른 AA의 graft율이 크게

변하지 않는 것으로 나타났다. Graft효율은 St이나 MMA와 마찬가지로 개시제의 농도가 증가함에 따라 증가하였다. 이러한 결과로 AA의 경우에는 graft 반응과 단독중합이 서로 비슷한 정도로 일어남을 알 수 있었다.

RPO에 대해 효과적인 graft 조건에서 디엔을 함유하지 않은 iPP에 graft 공중합을 행하였을 경우에 St과 MMA는 거의 graft되지 않았다. AA의 경우에는 RPO를 사용했을 때보다 graft율이 10분의 1 정도로 낮았으며 graft효율도 1.9 wt%로 낮아 graft 반응보다는 단독중합이 훨씬 많이 일어나는 것을 알 수 있었다.

이상의 실험 결과로 폴리올레핀의 측쇄에 C=C결합을 도입함으로써 graft반응을 통한 기능성 폴리프로필렌의 제조가 훨씬 용이하고 효율적임을 알 수 있었다.

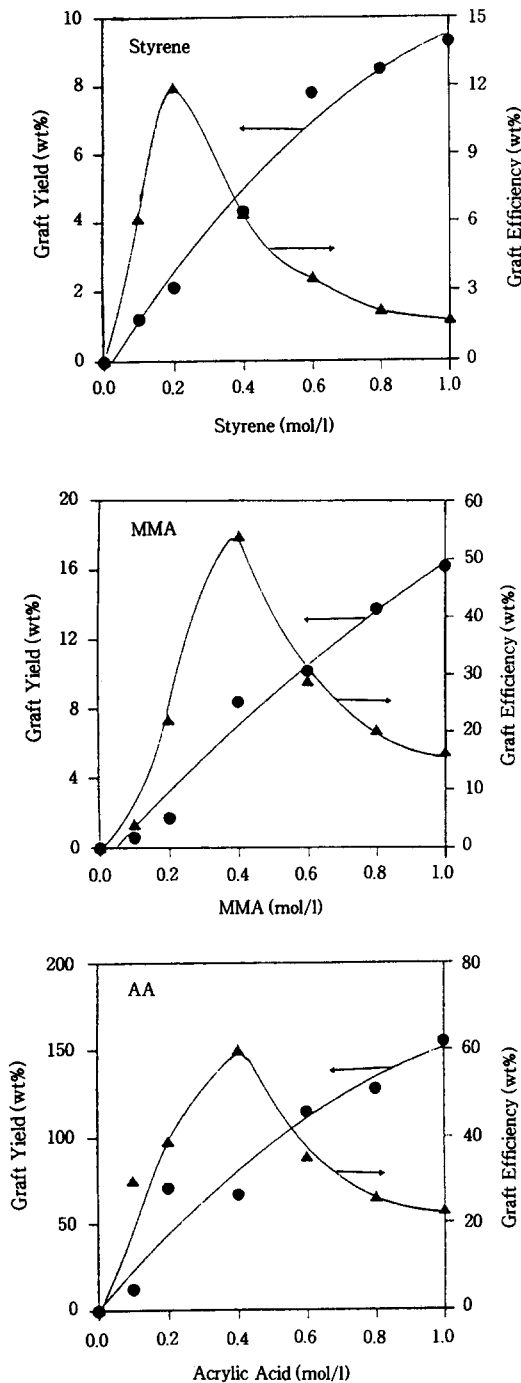
단량체 농도의 영향 : 일정한 개시제의 농도에서 St, MMA, AA 등의 각 단량체 농도에 따른 graft율 및 graft효율의 변화를 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2에 주어진 바와 같이, St의 농도가 증가함에 따라 St의 graft율도 증가하지만, 10 wt% 이내의 graft율을 보였다. 또한 MMA의 경우도 비슷한 거동을 가지고 있었는데, MMA의 농도가 낮은 경우에는 St과 비슷한 graft율을 가지는데 비해 농도가 높아짐에 따라 St의 graft율보다 2배 정도 더 큰 graft율을 나타내었다. AA의 경우도 유사한 경향을 보이지만, AA의 graft율이 월등히 높았다.

이상의 St, MMA, AA의 세 경우 모두에서 사용되는 단량체의 양에 비례하여 graft율이 증가하는 것을 볼 수 있었는데, 이는 라디칼 중합에서 중합속도는 단량체 농도에 비례하는 결과와 일치하였다.

단량체 농도에 따른 graft효율의 변화는 St, MMA, AA의 세 경우에서 처음에는 graft효율이 증가하다가 농도가 증가할수록 graft효율이 차츰 감소하는 것을 볼 수 있었다. 이는 고분자 사슬 영역 내부에 단량체가 존재하여 graft반응을 할 수 있는 단량체의 양이 한정되어 있기 때문에, 일정한 농도까지는 graft효율이 증가하지만 그 이상의 농도에서는 단량체의 농도가 증가함에 따라 free 라디칼에 의한 단독중합이 더 많이 일어나 graft효율이 감소하는 것으로<sup>18</sup> 생각되었다.

반응시간의 영향 : 개시제 농도와 단량체의 농도가



**Figure 2.** Effect of monomer concentrations on graft yield and graft efficiency : 80 °C, [BPO]=21.0 mmol/L, 3h.

일정할 때에 반응시간에 따른 graft율 및 graft효율의 변화를 St, MMA, AA에 대해 조사하여 Fig. 3에 나타내었다.

St의 경우에서 반응시간이 3시간이 될 때까지는 St의 graft율이 급격히 증가하다가 그 이후에는 서서히 증가하여 결국에는 거의 일정한 값을 유지함을 알 수 있었다.

MMA의 경우에도 비슷한 거동을 보여 반응시간 3시간까지는 MMA의 graft율이 급격히 증가하다가 그 이후에는 거의 일정한 값을 유지하였다.

또한 AA의 경우에도 반응시간 2시간까지는 AA의 graft율이 급격히 증가하다가 그 이후에는 거의 일정한 값을 나타내었다.

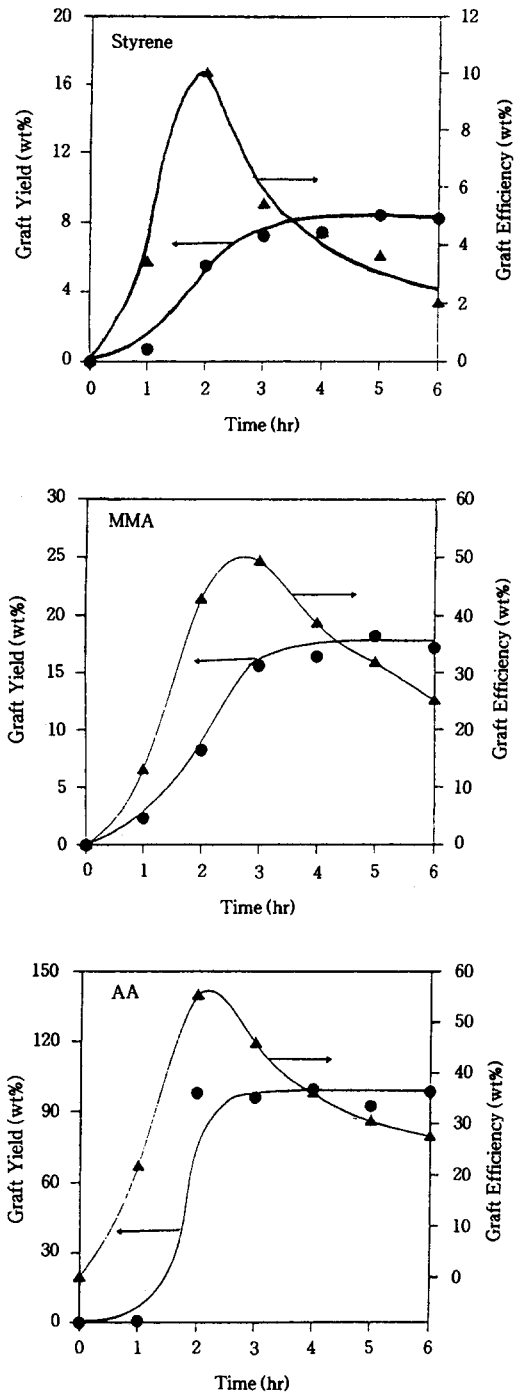
이상의 세 경우에서 모두 반응 초기에는 graft효율이 증가하다가 일정 시간 후에는 점차 감소하였다. 이는 graft반응의 활성점인 RPO내의 C=C결합에 생성된 라디칼이 시간이 지남에 따라 소모되어 graft반응은 거의 일어나지 않게 되고, 단량체의 단독중합만이 일어나기 때문으로<sup>19</sup> 해석되었다.

**Grafted 공중합체의 열적 성질.** St, MMA, AA을 각각 graft시킨 RPO 즉 RPO-g-PS, RPO-g-PMMA, RPO-g-PAA 등의 열적 성질을 DSC로 조사하였다.

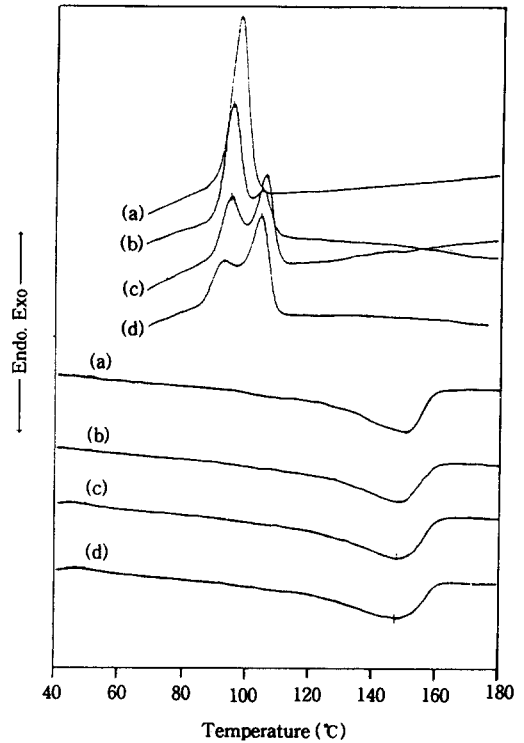
RPO-g-PS의 DSC곡선을 나타낸 Fig. 4에서 graft되지 않은 RPO와 비교하여 보면 St의 graft율이 증가함에 따른 녹는점 ( $T_m$ )의 변화가 크지 않았다. 결정화온도 ( $T_c$ )의 경우에는 St을 graft시킨 RPO-g-PS는 2개의 결정화 피크를 가졌고, St의 graft율이 증가할수록 보다 낮은 온도의 결정화 피크는 점차 작아지는 반면에 보다 높은 온도의 결정화 피크는 점차 커지는 것을 관찰할 수 있었다.

RPO-g-PS의 결정구조를 조사하기 위하여 X-선 회절기 (XRD)를 사용하였고 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

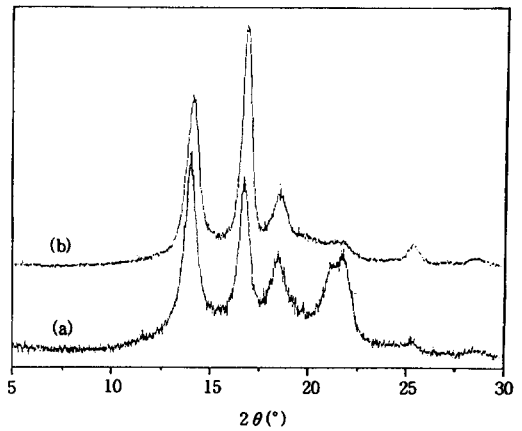
RPO의 XRD pattern에서는 iPP의  $\alpha$ 형 결정의 특성 피크가  $2\theta=14.0, 16.9, 18.5, 21.1, 21.9^\circ$ 에서 나타났는데, 이는  $\alpha$ 형 결정의 110, 040, 130, 111, 041면에 해당한다.<sup>15</sup> 그런데 RPO-g-PS의 XRD pattern에서는 16.9° 피크의 강도가 크게 증가하고 21.9° 피크의 강도가 감소하였다. 즉 040면의 크기가 증가하고 041면의 크기가 감소하므로



**Figure 3.** Effect of reaction time on graft yield and graft efficiency : 80 °C, [monomer]=0.5 mol, [BPO]=21.0 mmol/L.

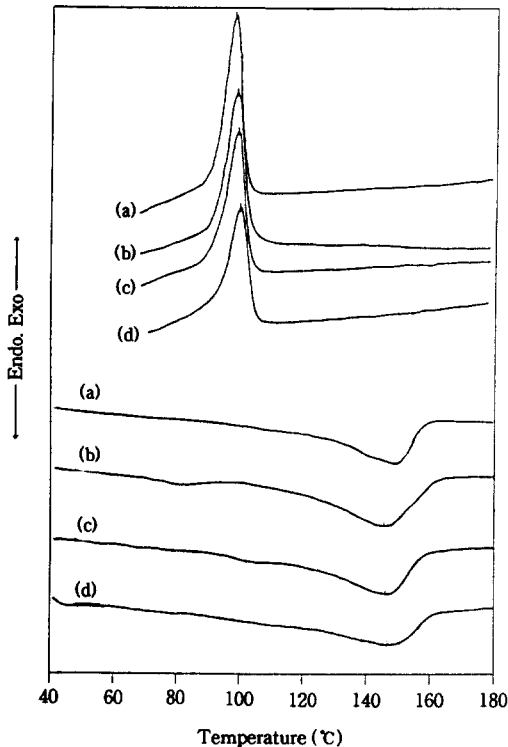


**Figure 4.** DSC thermograms of RPO(a) and RPO-g-PS with 0.2% (b), 4.6% (c) and 7.2% (d) graft yield.



**Figure 5.** X-ray diffractograms of RPO(a) and RPO-g-PS(7.2 wt% graft yield) (b).

RPO에 St이 graft됨에 따라 RPO의 결정형태가 변하였다고 추정하였다. Rao 등의<sup>15</sup> 연구에서도 iPP에 아크릴산을 graft시킨 경우 iPP의 결정형태가 바뀐



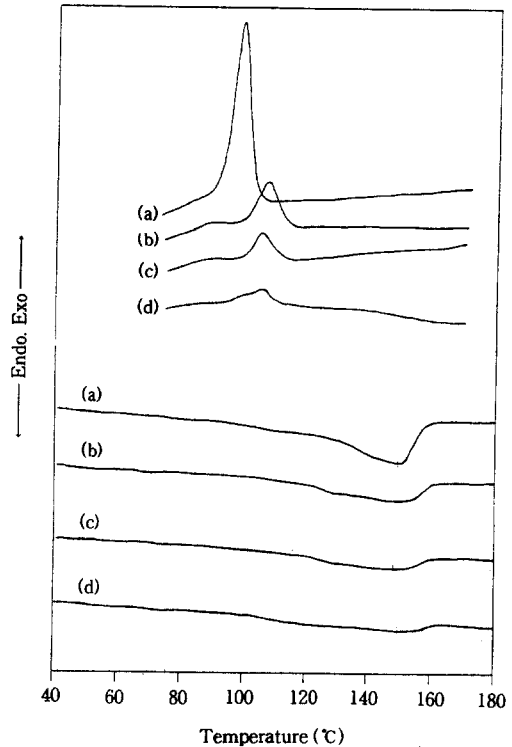
**Figure 6.** DSC thermograms of RPO (a) and RPO-*g*-PMMA with 2.7% (b), 11.6% (c) and 15.6% (d) graft yield.

다고 보고하였다.

RPO-*g*-PMMA의 DSC 곡선은 Fig. 6에 주었으며, 이 경우에도 St의 경우와 마찬가지로 MMA의 graft율의 변화에 따른  $T_m$ 의 변화는 크지 않았고,  $T_c$ 는 약간 증가하는 경향을 보였다. 이러한 현상은 iPP에 아크릴산을 graft시킨 경우에도<sup>15</sup> 볼 수 있으며, 이때 graft된 폴리아크릴산이 기핵제로 작용한다고 하였다. 그러나 RPO-*g*-PS와는 달리 RPO-*g*-PMMA의 결정화 피이크는 하나로 나타났는데, 현재로는 그 이유를 알 수 없다.

RPO-*g*-PAA의 DSC 곡선을 나타낸 Fig. 7을 보면 AA가 graft됨에 따라 용융열량이 상당히 감소하였고,  $T_c$ 는 RPO의 것보다 높게 나타났지만 결정화 열량도 아주 작았다. 이는 AA의 경우에 거의 100 wt% 이상의 graft율을 보여 graft 공중합체 내에 존재하는 AA 함량이 아주 많기 때문으로 생각되었다.

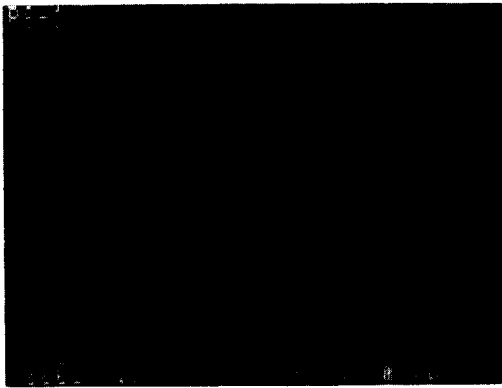
Grafted 공중합체의 응용. 폴리프로필렌과 다른



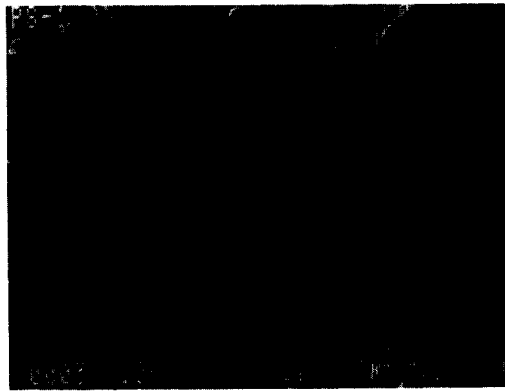
**Figure 7.** DSC thermograms of RPO (a) and RPO-*g*-PAA with 81.5% (b), 111.6% (c) and 154.9% (d) graft yield.

중합체와의 블렌드를 통해 새로운 물성을 가진 물질을 제조하기 위하여 많은 연구가 진행되어 왔다.<sup>20,21</sup> 특히 iPP와 나일론의 블렌드는 가장 널리 연구되고 있는 블렌드계 중의 하나로서, 블렌드를 통해 나일론의 수분 흡수율을 감소시키고, iPP의 가공성을 향상시키며, 나일론의 내충격성 향상을 통한 열적, 기계적 성질의 획득을 위한 목적으로 이루어지고 있다.<sup>22-25</sup> 폴리프로필렌에 무수말레인산(MAH)을 graft시킨 기능성 폴리프로필렌과 폴리아미드인 나일론 6와의 블렌드에서 이들 두 고분자의 상용성이 향상되었으며, 또 graft된 MAH의 함량이 증가할수록 상용성이 증가한다고 하였다.<sup>20</sup>

이러한 관점에서 RPO-*g*-PS, RPO-*g*-PMMA, RPO-*g*-PAA 등을 상용화제로 사용하여 iPP/PS, iPP/PMMA, iPP/나일론 6 등의 블렌드를 행하였고, 이들 블렌드계의 상용화제 첨가에 따른 상용성의 변화를 SEM으로 조사하였다.



(a)

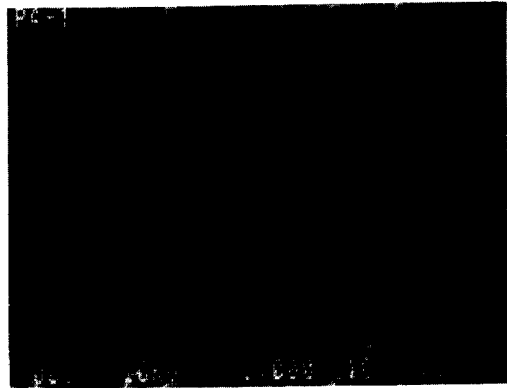


(b)

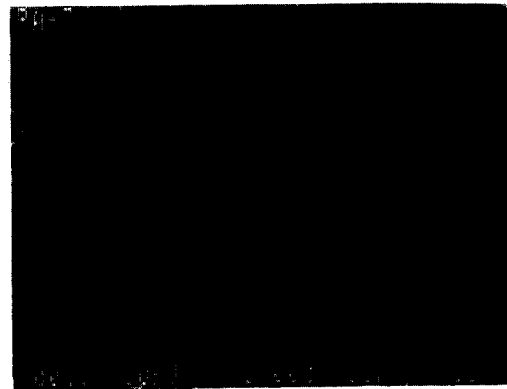
**Figure 8.** SEM micrographs of iPP/RPO-*g*-PS/PS blends : graft yield of RPO-*g*-PS=7.2 wt%, blend ratio (wt%); 70/0/30 (a) ( $\times 500$ ), 60/10/30 (b) ( $\times 500$ ).

iPP/PS 블렌드의 파단면의 SEM 사진인 Fig. 8을 보면, RPO-*g*-PS가 상용화제로 첨가된 경우의 PS 영역의 크기가 첨가되지 않은 경우에 비해 상당히 줄어들었고 PS 영역의 분포도 균일하게 되었다. 이는 RPO-*g*-PS가 iPP와 PS의 계면에 위치하여 두 계면 사이의 접착력을 증가시키고 계면장력을 감소시키기 때문으로<sup>26-28</sup> 생각되었다.

iPP/나일론 6 블렌드의 SEM 사진인 Fig. 9에서 볼 수 있듯이, RPO-*g*-PAA가 상용화제로 첨가된 iPP/RPO-*g*-PAA/나일론 6 블렌드에서도 나일론 6의 영역크기가 상당히 줄어들었는데, 이는 PAA의 카르복실기가 나일론 6의 말단에 있는 아민과 반응하여 화학결합을 이루는 반응성 상용화제로서의 역할을<sup>22,26</sup> 하기 때문이다. 이러한 반응성 상용화제의 보



(a)



(b)

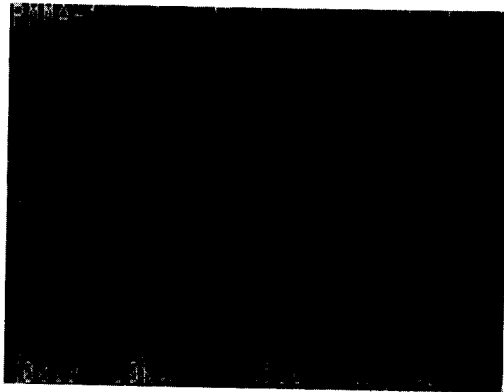
**Figure 9.** SEM micrographs of iPP/RPO-*g*-PAA/Nylon-6 blends : graft yield of RPO-*g*-PAA = 154.9 wt%, blend ratio (wt%); 70/0/30 (a) ( $\times 1000$ ), 60/10/30 (b) ( $\times 1000$ ).

기는 다른 종류의 산이나 무수산(즉 fumaric, maleic, methacrylic acid 또는 anhydride)의 graft 공중합체를 들 수 있다.<sup>29,30</sup>

iPP/PMMA 블렌드계에서 RPO-*g*-PAA를 상용화제로 사용한 경우를 Fig. 10에 나타내었다. PMMA의 영역크기가 약간 감소하였으나, AA과 MMA의 비슷한 분자구조 때문에 RPO-*g*-PAA가 iPP/PMMA 블렌드계에서 상용화제로서 효과를 나타낼 수 있을 것이라는 예상과는 달리 효과가 크게 나타나지 않았다.

그러나 RPO-*g*-PMMA를 상용화제로 첨가한 iPP/RPO-*g*-PMMA/PMMA의 블렌드에서 PMMA의 영역크기가 1-2  $\mu\text{m}$  정도로 작아졌고 그 크기와 분포





(a)



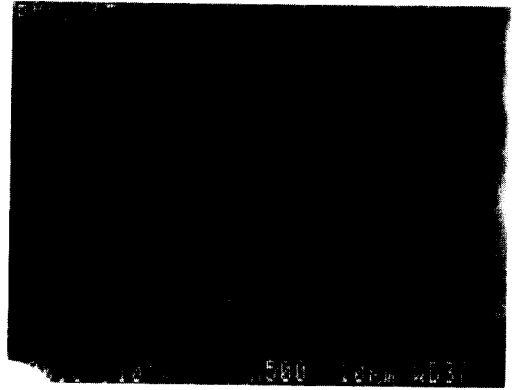
(b)

**Figure 10.** SEM micrographs of iPP/RPO-*g*-PAA/PMMA blends : graft yield of RPO-*g*-PAA = 154.9 wt%, blend ratio (wt%); 70/0/30 (a) ( $\times 500$ ), 60/10/30 (b) ( $\times 500$ ).

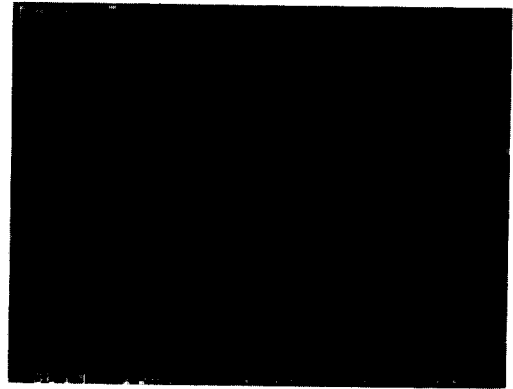
도 균일하게 되어, iPP/PMMA 블렌드계에는 RPO-*g*-PMMA가 상용화제로서 큰 효과를 나타냄을 Fig. 11에서 알 수 있었다.

### 결 론

측쇄에 C=C결합을 가지고 있는 반응성 폴리프로필렌 (RPO)을 이용하여 스티렌, MMA, 아크릴산 등을 graft 공중합시켜 RPO-*g*-PS, RPO-*g*-PMMA, RPO-*g*-PAA를 제조할 때에 반응조건에 따른 graft율 및 graft효율을 조사하였다. 그리고 얻어진 이들 graft 공중합체를 상용화제로 사용하여 iPP와 PS, PMMA, 나일론 6 등과의 블렌드를 행하



(a)



(b)

**Figure 11.** SEM micrographs of iPP/RPO-*g*-PMMA/PMMA blends : graft yield of RPO-*g*-PMMA = 15.6 wt%, blend ratio (wt%); 60/10/30 (a) ( $\times 500$ ), 60/10/30 (b) ( $\times 3000$ ).

고, 그 상용성을 검토하였다.

RPO에 스티렌, MMA, 아크릴산을 graft반응시키는 경우에 세 경우 모두 개시제의 농도가 증가함에 따라 graft율이 증가하였고 graft효율도 또한 증가하였다. 단량체의 농도가 증가함에 따라 graft율도 증가하였으나 graft효율은 낮은 농도에서는 증가하다가 농도가 높아질수록 감소하는 경향을 나타낸다.

일정한 조건하에서 반응시간을 변화시켰을 때에, 반응초기에는 graft율이 증가하다가 일정한 시간이 지난 후에는 거의 일정한 값을 나타내며 graft효율도 반응초기에는 증가하다가 시간이 지남에 따라 감소하였다.

C=C결합을 가지지 않은 일반적인 iPP에 graft

공중합을 행하였을 경우에 스티렌과 MMA의 graft 반응은 거의 일어나지 않았고, 아크릴산의 경우에는 RPO를 사용하였을 때보다 1/10 정도의 작은 graft 율을 보였다. 이상의 결과로 폴리프로필렌의 측쇄에 C=C결합을 도입함으로써 graft반응이 효율적이고 용이하게 일어날 수 있음을 알 수 있었다.

RPO에 스티렌, MMA, 아크릴산 등이 graft되더라도 녹는점의 변화는 거의 없는 것으로 나타나 graft반응에 의한 RPO의 열적 성질의 변화는 크지 않았다. RPO에 스티렌이 graft된 경우에는 RPO의 결정형태의 변화가 관찰되었지만, MMA나 아크릴산이 graft된 경우에는 이러한 변화를 볼 수 없었다.

Graft 공중합체를 상용화제로 사용하여 블렌드를 행하고 SEM으로 상용성을 조사해 본 결과, iPP/RPO-g-PS/PS, iPP/RPO-g-PMMA/PMMA, iPP/RPO-g-PAA/나일론 6 등의 블렌드계에서는 상용성을 나타내었으나, iPP/RPO-g-PAA/PMMA의 블렌드계에서는 상용성의 증진을 거의 볼 수 없었다.

## 참 고 문 헌

1. T. C. Chung, H. L. Lu, and C. L. Li, *Macromolecules*, **27**, 7533 (1994).
2. H. Rudolph, *Makromol. Chem., Makromol. Symp.*, **16**, 57 (1988).
3. R. Mulhaupt, T. Duschek, and B. Rieger, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **48/49**, 317 (1991).
4. L. M. Landoll and D. S. Breslow, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. Ed.*, **27**, 2189 (1989).
5. M. D. Purgett, W. J. MacKnight, and O. Vogl, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 1461 (1987).
6. A. R. Padwa, *Progr. Polym. Sci.*, **14**, 811 (1989).
7. U. Klabunde(E.I. Du Pont de Nemours & Co.), US Pat., 4,698,403 (1987).
8. U. Klabunde, T. H. Tulip, D. C. Roe, and S. D. Ittel, *J. Organomet. Chem.*, **334**, 141 (1987).
9. U. Klabunde and S. D. Ittel, *J. Mol. Catal.*, **41**, 123 (1987).
10. U. Klabunde, R. Mulhaupt, T. Herskovitz, A. H. Janowicz, J. Calabrese, and S. D. Ittel, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. Ed.*, **25**, 1989 (1987).
11. S. Kitagawa and I. Okada, *Polym. Bull.*, **10**, 109 (1983).
12. D. H. Lee, K. B. Yoon, J. R. Park, and B. H. Lee, *Eur. Polym. J.*, **33**, 447 (1997).
13. I. L. Dogue, N. Mermilliod, and A. Gandini, *J. Appl. Polym. Sci.*, **56**, 33 (1995).
14. M. Suzuki and C. A. Wilkie, *J. Polym. Sci.:Part A: Polym. Chem. Ed.*, **33**, 1025 (1995).
15. G. S. Srinivasa Rao, M. S. Choudhary, M. K. Naqvi, and K. V. Rao, *Eur. Polym. J.*, **32**, 695 (1996).
16. L. P. Lindemann and J. Q. Adams, *Anal. Chem.*, **43**, 1245 (1971).
17. "Polymer Handbook", 3rd Ed., Eds. by J. Brandrup and E. H. Immergut, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1989.
18. Q. Zhang, J. Wen, and X. Luo, *Macromol. Chem. Phys.*, **196**, 1221 (1995).
19. I. Kaur, R. Barsola, and B. N. Misra, *J. Appl. Polym. Sci.*, **56**, 1197 (1995).
20. F. Ide and A. Hasegawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 963 (1974).
21. Atochem SA, French Patent Application, 003,877 (1988).
22. ICI, UK Patent, 1,403,797 (1975).
23. Du Pont, US Patent, 4,410,482 (1983).
24. Du Pont, US Patent, 4,444,817 (1984).
25. I. Grof, M. M. Sain, and O. Durcova, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 1061 (1992).
26. L. A. Utracki and M. M. Dumoulin, "Polypropylene: Structure, Blends and Composites", Ed. by J. Karger-Kocsis, p. 50, Chapman & Hall, London, 1995.
27. D. R. Paul, "Polymer Blends", Eds. by D. R. Paul and S. Newman, vol. 2, p. 35, Academic Press, Inc., New York, 1978.
28. J. G. Bonner and P. S. Hope, "Polymer Blends and Alloys", Eds. by M. J. Folkes and P. S. Hope, p. 46, Chapman & Hall, London, 1993.
29. Q. Liu, J. M. Bronk, A. Verma, and J. S. Riffle, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **64**, 158 (1991).
30. T. Nishiho, Y. Suzuki, K. Kojima, and M. Kakugo, *Kobunshi Ronbunshu*, **47**, 331 (1990).