

섬유의 표면처리 및 모재 고분자의 가교가 탄소섬유 강화 열가소성 복합재료의 물성에 미치는 영향 : 1. 고밀도 폴리에틸렌-폴리아크릴아미드 그래프트 공중합체의 합성

박 천 욱[†] · 이 장 우 · 박 중 만* · 안 철 흥 · 이 순 한

부산대학교 고분자공학과, *경상대학교 고분자공학과

(1994년 1월 26일 접수)

Effects of Surface Treatment of Fiber and Crosslinking of Matrix Polymer on Physical Properties of Carbon Fiber Reinforced Thermoplastic Composites : 1. Synthesis of High Density Polyethylene-Polyacrylamide Graft Polymers

Tchun-Wook Park[†], Jang-Oo Lee, Jong-Man Park*,
Cheol-Heung Ann, and Soon-Han Lee

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

*Dept. of Polymer Sci. and Eng., Gyeongsang National Univ., Chinju 660-701, Korea

(Received January 26, 1994)

요 약 : 탄소섬유강화 복합재료의 표면 개질제로서 고밀도 폴리에틸렌-폴리아크릴아미드 그래프트 중합체(HDPE-g-PAAm)의 조성 및 stem polymer(HDPE)의 분자량이 탄소섬유강화 폴리에틸렌 복합재료의 충격강도에 미치는 영향을 조사하기 위하여 stem polymer의 분자량을 달리하여 유화제, 개시제 및 AAm 수용액의 농도를 달리하여 HDPE의 톨루엔 용액에서 역상 유화중합법으로 각종 HDPE-g-PAAm를 합성하였다. Stem polymer의 분자량에 따른 역상 유화중합 방식을 조사하는 한편 중합조건 및 HDPE의 분자량에 따른 AAm 전환율(AAm conversion), 그래프트율(% grafting), 그래프트 효율(grafting efficiency) 및 PE 전환율(PE conversion) 등도 검토되었으며, 시간에 따른 PE 및 폴리프로필렌의 전환율 값의 변화를 분자량별로 비교하였다. 그리고 그래프트된 폴리아크릴아미드의 함량에 따라 상이한 각종 그래프트 중합체(수분산성, 메탄올 분산성 및 톨루엔가용 그래프트 중합체)들은 용매법에 의하여 분리되었다.

Abstract : In order to investigate the effects of the composition and molecular weight of HDPE-g-PAAm, the surface modifier, on the mechanical property (impact strength) of carbon fiber reinforced HDPE composites, HDPE-g-PAAm was synthesized as a coupling agent by the inverse emulsion graft copolymerization using different molecular weights of stem polymers at various concentrations of emulsifier, initiator, and AAm aqueous solution. The inverse emulsion graft copolymerization was studied using different molecular weights of stem polymers. In addition, AAm conversion, % grafting, grafting efficiency, PE conversion, etc. were investigated. Various graft polymers (i.e., water-dispersible (WD), methanol-dispersible (MD), and toluene-soluble (TS)) were dependent on the PAAm content in the resulting graft copolymers (GP) and were separated by the solvent method.

서 론

최근에는 선진고분자 복합재료 특히 선진열가소성 복합재료에 대한 관심이 고조되어 많은 연구가 이루어지고 있다.¹⁻⁸ 섬유강화 열가소성수지는 성형 속도, 가격, 저장성 및 재활용성 등의 여러가지 장점이 있다. 근래에 와서는 탄소섬유에 대한 생산비의 저하가 이루어져서 탄소섬유강화 복합재료에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있으며, 그 용도는 항공기 구조재의 부품 뿐만 아니라 자동차에 이르기 까지 매우 다양하다.

섬유강화 플라스틱(FRP)에서 섬유와 매트릭스(matrix)간의 계면의 성질이 복합재료의 성능에 크게 영향을 미치며 이에 대한 연구가 널리 진행되고 있다.⁹⁻¹³ 섬유의 표면개질화에 관해서는 섬유의 표면을 산화시키거나 플라즈마(plasma) 처리를 하여 표면에 극성기를 도입함으로써 섬유표면의 반응성을 증가시키는 등 여러가지 방법¹³⁻²³이 알려져 있으며 커플링제(coupling agents)를 사용하는 방법도 많이 이용되고 있다.

커플링제는 그 종류가 다양하며, 저자 등은 폴리에틸렌을 매트릭스와 동일한 폴리머인 폴리에틸렌(PE) 및 폴리프로필렌(PP)를 stem polymer로 하고 탄소섬유의 극성부분과 화학결합이 가능한 폴리아크릴아미드(PAAm)를 가지고분자로 한 그래프트 폴리머(PE-g-PAAm, PP-g-PAAm)를 역상 유화 그래프트 중합법²⁴으로 합성하여, PAAm의 함량이 큰 수분산성 그래프트 폴리머(WDGP) 및 함량이 적은 톨루엔 가용 그래프트 폴리머(TSGP)를 분리하여 처리조건에 따른 탄소표면에 대한 흡착상태를 고찰한 바 있다.²⁵⁻²⁷

또한 PAAm의 조성이 상이한 WDGP 및 TSGP를 탄소섬유표면에 흡착시켜 개질시킨 후 탄소섬유 및 매트릭스와의 계면강도를 "solution microbond method"²⁸으로 측정하여 강도가 향상되었음을 확인하는 한편 편광현미경에 의하여 매트릭스 폴리머의 관찰결정화도(transcrystallinity)의 향상이 이루어졌음을 관찰하였다.^{29, 30}

본 연구에서는 매트릭스 폴리머인 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)과 동일한 HDPE를 stem polymer로 하고, 폴리아크릴아미드(PAAm)를 가지고분자로 한 그래프트 폴리머(GP)를 역상 유화 그래프트 중합법²⁴⁻²⁶으로 합성한 후, 이를 탄소섬유의 표면개질제로 사용하며, stem polymer의 분자량이 미치는 효과를 보기 위하여 HDPE의 분자량 2만 및 20만의 HDPE/톨루엔 용액에서 아크릴아미드(AAm) 수용액의 농도, 유화제량 및 개시제량을 변화시키면서 조성 및 형태가 상이한 GP를 합성하는 동시에 stem polymer의 분자량이 상이한 HDPE-g-PAAm을 커플링제로서 합성하였다. 또한 stem polymer의 분자량에 따른 중합방식을 비교하였으며 GP의 조성차이로 생성되는 수분산성 GP(WDGP), 메탄올 분산성 GP(MDGP) 및 톨루엔 가용 GP(TSGP)를 분리하여 생성비율을 조사하고, 중합조건에 따른 AAm 전환율, PE 전환율, 그래프트 효율 및 그래프트율을 산출하여 중합 메커니즘을 비교·검토하였으며, 한편으로는 분자량 20만의 이소타틱 폴리프로필렌(IPP)에 대한 AAm의 역상 유화 그래프트 중합을 실시하여 시간에 따른 PP 전환율 값을 분자량 2만 및 20만의 PE 전환율값과 비교하여 이들의 중합을 조사하였다.

실 험

시약 및 시료. HDPE는 분자량(Mw) 2만 및 20만의 (주)대한유화 제품을 메탄올을 사용하여 정제하였고, AAm은 일본 Junsei사제 일급시약을 메탄올 용액에서 벤젠으로 재결정시켜 사용하였다.

개시제인 BPO와 유화제인 Tween #80(polyoxyethylenesorbitan monooleate)는 일본 Junsei사제 및 Shinyo사제 일급시약을 그대로 사용하였으며, 또한 메탄올, 톨루엔, 모폴린(morpholine) 등 기타시약도 시판 일급 또는 특급 시약을 그대로 사용하였다. 중합용의 톨루엔은 N₂ 가스를 취입하면서 증류하여 산소를 제거하였고, 탈이온수는 사용

섬유의 표면처리 및 모재 고분자의 가교가 탄소섬유 강화 열가소성 복합재료의 물성에 미치는 영향 I.

전에 N_2 가스를 취입하여 비등시켜 사용하였다.

기 기. IR은 미국 Perkin Elmer 1330을 사용하였고, 광학현미경은 일본 Olympus BH-2를 사용하였다.

그라프트 공중합 반응 및 공중합체의 분리. N_2 가스 주입하에서 $90^\circ C$ 의 톨루엔에 유화제인 Tween #80과 AAm 수용액을 가한 후 700 rpm으로 30분간 전유화(pre-emulsification)시키고, 이 용액을 PE가 용해된 $90^\circ C$ 의 톨루엔 용액과 혼합하여 강력교반시켜 역상 유화액을 만든 후, 톨루엔에 용해된 BPO를 투입하여 $88^\circ C$ 에서 전유화 역상 유화 그라프트 중합법으로 실시하였다. 중합이 끝난 후는 Fig. 1에 나타난 바와 같은 과정으로 그라프트 공중합체를 분리하였다.

즉 중합이 끝난 유탁액에 다량의 메탄올을 가하여 침전시키고 이를 여과하여 회수한 후, 메탄올 추출법으로 처리하여 미반응 AAm 및 Tween#80을 완전히 제거하여 GP, PAAm 그리고 미반응 PE로 구성된 혼합물을 얻고, 이로부터 미반응 AAm의 양을 산출하였다.

다음에는 이 혼합물을 60%의 메탄올을 함유하는 30% $CaCl_2$ 수용액으로 처리하여 PAAm을 제거하였으며, 잔존하는 $CaCl_2$ 는 4-5회의 물과 메탄올 처리로써 제거하고 이로부터 미반응 PE 및 GP의 혼합물을 얻고, 이 양으로부터 그라프트된 PAAm(g-PAAm)량을 산출하였다.

그 다음 수분산성 그라프트 폴리머(WDGP)를 얻기위해 GP 및 미반응 PE로 구성된 혼합물을 $100^\circ C$ 톨루엔에 용해하고 이것을 $100^\circ C$ 의 물이 흐르는 jacket funnel로 여과하여 잔류로서 WDGP 및 메탄올 분산성 그라프트 폴리머(MDGP)를 얻고 이를 다시 메탄올에 분산시켜 MDGP를 회수하였다.

그리고 여과지를 통과한 톨루엔 용액을 냉각, 침전시켜 톨루엔 가용 그라프트 폴리머(TSGP)와 미반응 PE로 구성된 혼합물을 얻는다. 다음 회수된 이 혼합물을 다시 톨루엔에 용해한 후, $90^\circ C$ 에서 모폴린으로 처리하여 침전물로서 미반응 PE를 얻

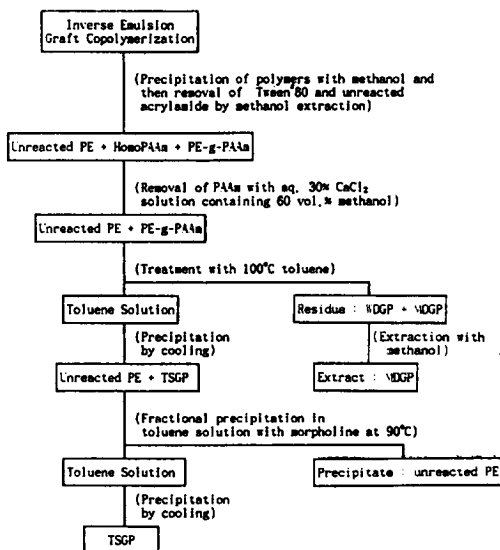


Fig. 1 Experimental procedure.

었으며, $90^\circ C$ 의 물이 흐르는 jacket funnel을 통과한 톨루엔 용액을 냉각하여 TSGP를 회수하였다.

이소탁틱 폴리프로필렌의 AAm의 공중합 및 분리법은 PE의 경우에 준하여 실시하였다.

중합전 반응계의 현미경 관찰. 역상 유화 그라프트 중합이 일어나기 전의 중합계의 상태를 광학현미경으로 관찰하였다. Fig. 2의 (a)는 중합이 일어나기 전에 Cyanine Blue B-8000s 안료(우성화학공업(주))로서 염색이 된 분자량 20 만인 PE에 AAm 수용액을 유화한 콜로이드 입자가 흡착되어 있는 상태를 나타내는 사진이며, Fig. 2의 (b)는 AAm 수용액의 콜로이드 입자 표면에 염색된 분자량 2 만의 PE가 다분자층으로 흡착되어 있는 상태를 나타내는 현미경 사진이다. 따라서 stem polymer인 PE의 분자량에 따른 중합계의 유탁액에서의 콜로이드의 형태를 Fig. 3과 같이 나타낼 수 있다.

그라프트 공중합체 및 단일중합체의 확인. HDPE, PAAm 및 HDPE-g-PAAm의 IR 스펙트럼을 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 $3400cm^{-1}$ 부근에서 제1급 아민(NH_2)의 2개의 stretching을, 1600 과 $1670\ cm^{-1}$ 사이에서 아크릴아

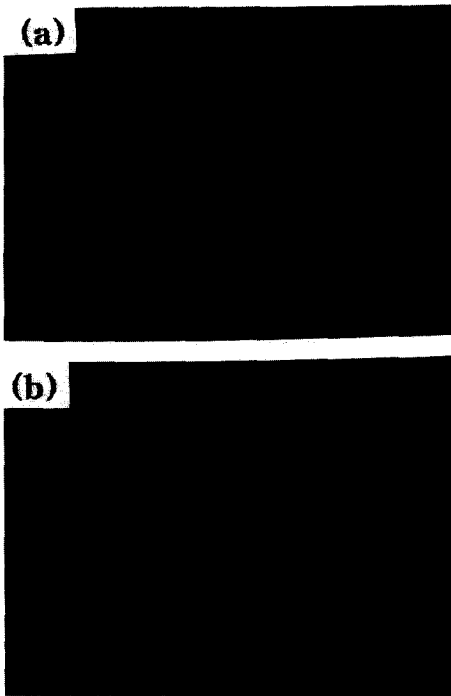


Fig. 2. Microphotograph(X 1000) of (a) Colloid particle adsorbed on the HDPE(Mw:200,000) molecule and (b) colloid particles adsorbing the HDPE (Mw:20,000) molecules coloured with Cyanine Blue B-8000s.

미드의 카르보닐기(C=O)의 stretching과 N-H bending을, 그리고 2920 cm^{-1} 에서 HDPE의 C-H의 stretching을 관찰할 수 있으므로 PE에 PAAm가 그래프트 되었음을 확인할 수 있다.

용어. 본 논문에 기재된 용어의 정의는 다음과 같다.

AAm Conversion(%) =

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

$$\text{PE Conversion(\%)} = \frac{\text{Total amount of Grafted PE}}{\text{Initial Amount of PE}} \times 100$$

$$\% \text{ Grafting(\%)} = \frac{\text{Amount of Grafted PAAm}}{\text{Initial Amount of PE}} \times 100$$

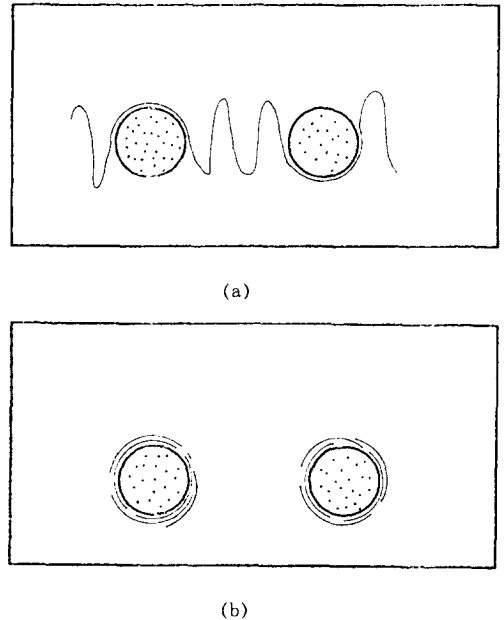


Fig. 3. Schematic representation for emulsion systems of HDPE((a) Mw:200,000;(b) Mw:20,000) and colloid particles emulsifying AAm aqueous solution: (○ : colloid particles ; - : HDPE molecules).

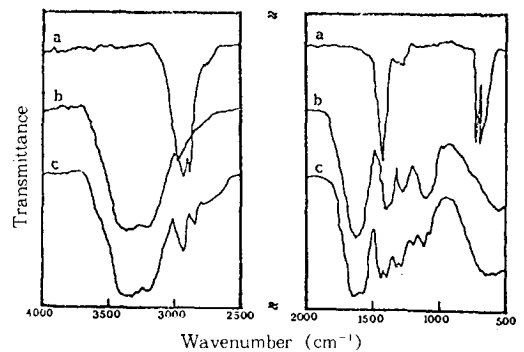


Fig. 4. I. R. Spectra : (a) HDPE(xylene film), (b) PAAm(water film), and (c) HDPE-g-PAAm(water film).

Grafting Efficiency(%) =

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

섬유의 표면처리 및 모재 고분자의 가교가 탄소섬유 강화 열가소성 복합재료의 물성에 미치는 영향 I.

Production Ratio of TSGP (%) =

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

Production Ratio of MDGP (%) =

$$\frac{\text{Amount of MDGP}}{\text{Total Amount of PE-g-PAAm}} \times 100$$

결과 및 고찰

Smith-Ewart 이론³¹에 기초한 역상 유화중합은 Vanderhoff³²등에 의한 연구를 토대로 water-in-oil(W/O)형의 유화제를 사용하여 연속상인 유기 매체 내에서 친수성 단량체의 수용액을 분산시켜 유용성 또는 수용성 개시제로 중합을 진행시키는 과정이다.

본 연구에서는 분자량 2만 및 20만의 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)을 톨루엔 용액에서 20만 경우는 유화제(Tween#80) 농도 및 개시제(BPO) 농도별로, 2만 경우는 아크릴아미드(AAm) 농도별로 역상 유화 그래프트 중합을 실시하였고, stem polymer의 종류 및 분자량에 따른 stem polymer의 시간에 따른 전환율의 변화를 조사하였다.

반응시간의 영향. Stem polymer를 분자량 2만 및 20만의 HDPE와 20만의 이소탁틱 폴리프로필렌(PP)을 사용하여 역상 유화 그래프트 중합시간에 대한 전환율 곡선을 Fig. 5에 나타내었다. PP 전환율은 반응시간 10분에서도 90% 정도로 높은 값을 보이고 반응시간이 경과해도 거의 일정한 값을 가지며, 동일한 분자량의 PE보다 높은 전환율을 나타내고 있다. 이는 stem polymer상에 AAm 수용액을 유화한 콜로이드 입자가 흡착하여 중합반응이 진행됨으로 인하여 AAm의 공급이 원활하게 이루어지며, 같은 분자량의 PE보다 반응성 자리(reactive site)가 많으므로 개시제에 의한 stem polymer상의 라디칼 생성이 촉진되기 때문이다. 또한 100분 후의 중합이 거의 끝난 시점에서 PP의 전환율이 PE보다 높게 나타났으며 에멀전 생성시의 stem polymer들의 분산용이성에 영향을 받

아 나타난 것으로 사료된다.

20만의 PE가 2만의 PE보다 반응초기에 높은 전환율을 나타내고 있는 것은 Fig. 3의 (a)와 (b)에서와 같은 반응기구의 차이 때문으로 생각된다.

즉, 20만 경우는 처음부터 거의 대부분의 stem polymer가 톨루엔층에 분산되어 있으며 개시제에 의한 라디칼의 생성이 잘 이루어지며 AAm의 공급이 원활하게 이루어지지만, 2만 경우에는 AAm 수용액을 유화한 콜로이드에 흡착한 최외각층의 PE에서 그래프트가 일어나며 이 최외각층에 대한 AAm의 공급이 부진하여 나타나는 현상이다.

한편, 2만 경우는 중합이 진행됨에 따라 콜로이드 입자 표면에 다분자층으로 흡착한 stem polymer가 최외각층으로부터 그래프트 폴리머가 생성됨에 따라 떨어져 나가기 때문에 시간의 경과에 따라 겹질이 얇아져 유화한 AAm양의 감소에도 불구하고, AAm의 공급이 촉진되어 PE 전환율이 계속하여 증가하나 60분 이후에는 level off 되고 있다. 분자량이 2만인 PE는 분자의 크기가 적으며 콜로이드 입자에 대한 흡착 고정성이 부진하고 유동성이 크므로 그래프트 중합이 잘 이루어지지 않아 중합이 끝난 후에도 20만의 PE 보다는 다소 낮은 전환율을 나타내고 있다.

유화제 농도의 영향. 역상 유화중합에서 유화제의 종류 및 농도가 중합속도, 중합도 및 중합전후의 에멀전 안정성에 미치는 영향에 관한 연구³³⁻³⁵가 많이 이루어졌다.

본 연구에서는 stem polymer인 PE의 분자량을 20만으로 하였을 경우 유화제(Tween#80)의 농도가 그래프트 중합에 미치는 영향을 검토하였다. Fig. 6에서와 같이 유화제 0.03 ml에서 그래프트율, 그래프트 효율(GE)값은 각각 112% 및 95%의 높은 값을 보이고 있는데, 이는 PP의 경우²⁶와 거의 동일하다. 유화제의 양이 증가함에 따라 단량체 방울의 수는 감소하는 반면 미셀의 수가 증가하여 입자들의 총 표면적이 증가하며 이들 미셀의 PE상에 대한 흡착에 의하여 활성화된 PE 라디칼에 대한 AAm의 확산이 촉진되어 AAm의 공급증

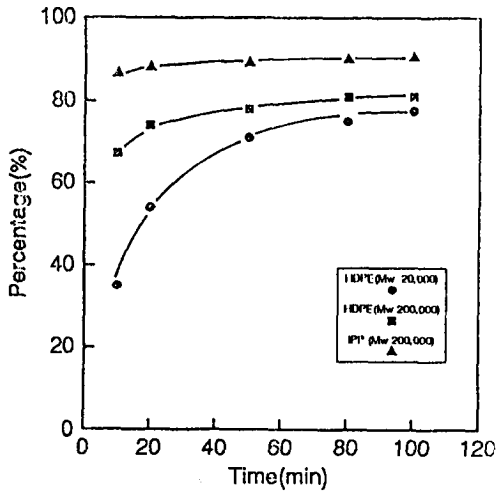


Fig. 5. Effects of reaction time on the polymer conversions. Reaction conditions : HDPE 7 g, IPP 7 g, AAm 8.88g, Tween*80 0.3 ml, H₂O 60 ml, toluene 200 ml, BPO 0.1 g, 80 rpm, 88°C, pre-emulsification.

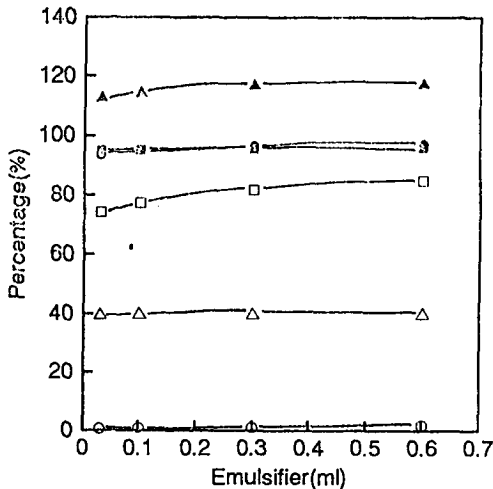


Fig. 6. Effect of emulsifier amount on the graft copolymerization : AAm conversion(●), grafting efficiency(■), % grafting(▲), PE conversion(□), production ratio of TSGP(△), production ratio of MDGP(○). Reaction conditions : HDPE(Mw : 200,000) 7g, AAm 8.88g, Tween*80 0.03-0.6ml, H₂O 60ml, toluene 200ml, BPO 0.1g, 80rpm, 88°C, 80min, pre-emulsification.

진으로 그래프트올 값은 유화제의 농도와 함께 다소 증가하고 있으며, AAm 전환율 값 역시 약간의 증가를 보이고 있다. PE 전환율은 유화제의 증가로 인해 AAm 수용액을 유화한 콜로이드 입자의 PE상에서의 흡착이 용이하게 되어 증가하고 있으나, PP의 경우보다는 낮고 PE 2만의 경우보다는 높다. 연속상인 톨루엔 내에서 생성된 1차 라디칼(primary radical) 또는 올리고 라디칼(oligo-radical)이 stem polymer상으로 확산하여 결합함으로써 생성되는 톨루엔 가용 그래프트폴리머(TSGP)의 생성비율은 AAm의 확산속도 증대효과 및 미셀 생성에 의한 미셀 입자표면에서의 유화제 입자 농도 증대에 의한 AAm의 확산속도 억제효과가 상쇄되어 거의 일정한 값을 나타내고 있다. 유화제량의 증가에 따라 그래프트 되는 거점이 증가하며, PE 전환율 및 AAm 전환율의 증가로 인해 그래프트된 AAm의 조성이 TSGP보다는 많고 수분산성 그래프트 폴리머보다는 적은 MDGP의 생성비율은 유화제량의 증가에 따라 다소 증가하나, 전체 MDGP 생성비율은 매우 낮은 값을 보이고 있다.

개시제 농도의 영향. 개시제 종류 및 농도가 역상 유화중합에 미치는 영향을 검토한 연구^{36, 37}에 의하면 유용성 및 수용성 개시제에 의해서 생성되는 라디칼은 단량체 방울에 대한 침투성 및 stem polymer 상에 대한 라디칼의 생성 능력에 차이가 있다.

본 연구에서는 stem polymer의 분자량이 20 만의 경우 유용성 개시제인 BPO를 사용하여 개시제의 농도가 중합반응에 미치는 영향을 Fig. 7에 나타내었다.

BPO의 농도가 증가함에 따라 stem polymer상 및 연속상에서의 라디칼 생성이 촉진되어 AAm 전환율은 다소 증가하고 있으며, GE값은 반응전에 톨루엔층에 소량 함유되어 있는 AAm에 의한 단일중합체의 생성이 PAAm의 대부분을 차지하며 라디칼의 유화제 입자속으로의 침투에 의한 단일중합체의 생성은 유화제의 영향으로 크게 억제되므로 개시제 농도가 증가하여 많은 라디칼이 생성하여도 라디칼의 침투가 어려워 GE값이 1~2% 정도의

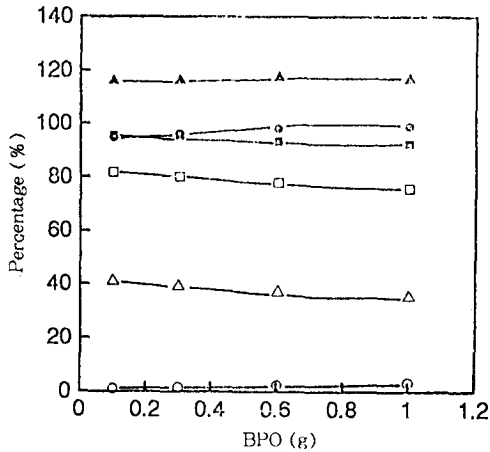


Fig. 7. Effect of BPO concentration on the graft copolymerization : AAm conversion(●), grafting efficiency(■), % grafting(▲), PE conversion(□), production ratio of TSGP(△), production ratio of MDGP(○). Reaction conditions : HDPE(Mw : 200,000) 7g, AAm 8.88g, Tween*80 0.3ml, H₂O 60ml, toluene 200ml, BPO 0.1-1.0g, 80rpm ; 88°C, 80min, pre-emulsification.

저하에 그치고 있다.

개시제 농도의 증가에 따라 PE 전환율이 감소하고 있는 것은 주쇄분해에 기인하는 것으로 생각되며, g-PAAm량은 일정하나 g-PE량이 감소하므로 WDGP 또는 MDGP의 생성이 증진되는 반면에 TSGP 생성은 약간의 감소를 보이고 있다. 한편, BPO의 양이 증가함에 따라 PE 주쇄의 분해에 의한 GP의 조성변화 및 반응성 자리의 증가로 인해 MDGP 생성비율은 약간의 증가를 보이고 있으며, 유화제량의 영향보다는 다소 큰 값을 나타낸다.

AAm 수용액 농도의 영향. Stem polymer인 PE의 분자량을 2만으로 하여 투입하는 AAm 수용액의 부피를 일정하게 하고 AAm의 농도를 변화시켜 그라프트 중합을 실시한 결과를 Fig. 8에 나타내었다.

AAm 수용액의 농도가 증가함에 따라 AAm의 확산 공급이 증가하여 그라프트 중합이 촉진되어 AAm 전환율은 AAm의 농도와 더불어 증가한다.

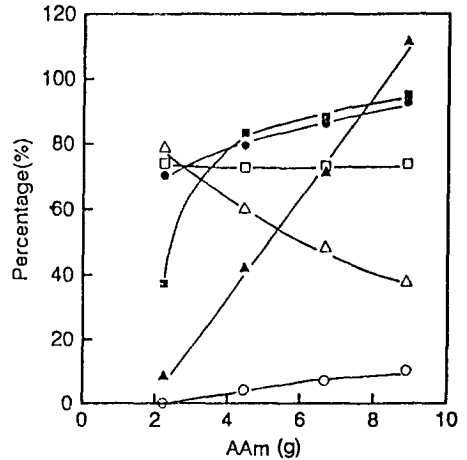


Fig. 8. Effect of AAm concentration on the graft copolymerization : AAm conversion(●), grafting efficiency(■), % grafting(▲), PE conversion(□), production ratio of TSGP(△), production ratio of MDGP(○). Reaction conditions : HDPE(Mw : 20,000) 7g, AAm 2.22-8.88g, Tween*80 0.3ml, H₂O 60ml, toluene 200ml, BPO 0.1g, 80rpm ; 88°C, 80min, pre-emulsification.

그러나 콜로이드 입자의 최외각층으로의 AAm의 확산공급은 잘 이루어지지 않으므로 20만의 PE 및 20만의 PP의 경우보다는 낮은 90%미만의 값을 나타내고 있다. GE값은 AAm 수용액을 유화한 콜로이드 입자에 흡착한 PE에 대한 AAm의 공급이 AAm의 농도와 더불어 보다 효율적으로 이루어져서 단일중합의 기회 감소로 인하여 AAm 농도의 증가에 따라 급격히 증가하고 있으나, PE 20만의 경우보다는 다소 낮은 값을 나타낸다.

또한, 그라프트율은 AAm 농도가 증가함에 따라 AAm의 공급이 촉진되어 그라프트 중합이 급속히 이루어지므로 농도에 비례하여 직선적으로 증가하고 있다. PE 전환율은 AAm 수용액의 농도가 증가하더라도 stem polymer가 콜로이드 입자 표면에 다분자층으로 흡착되어 최외각층의 PE에서 중합이 진행되므로 PE상에서의 반응거점의 생성이 AAm의 농도에 관계없이 불변하므로 거의 변화하지 않는 경향을 보이고 있다.

AAM 수용액의 농도가 증가하게 되면 분지인 그래프트된 PAAm의 분자량이 증가하여, 조성의 급격한 변화로 TSGP 생성비율은 AAm 농도에 따라 급격히 감소하고 있으며, MDGP 생성비율 역시 조성의 변화로 인하여 AAm 농도에 따라 증가하고 있다.

결 론

분자량이 2만 및 20 만인 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)에 아크릴아미드(AAm)를 유화제량, 개시제량 및 AAm 수용액의 농도를 달리하여 전유화법 역상 유화 그래프트 중합으로 그래프트시켜 HDPE-g-PAAm를 합성하고, 이들의 중합기구를 비교 검토하는 한편, 분자량 2만 및 20 만의 HDPE 및 이소타틱 폴리프로필렌(IPP)에 대한 AAm의 역상 유화 그래프트 중합의 시간에 따른 stem polymer들의 전환율 값을 고찰하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. HDPE의 분자량이 20 만인 경우는 톨루엔에 용해된 stem polymer에 AAm 수용액을 유화한 콜로이드 입자가 흡착되어 중합이 진행되었으며, 분자량이 2만인 경우는 콜로이드 입자 표면에 stem polymer가 다분자층으로 흡착되어 중합이 진행되었다.

2. Stem polymer가 IPP의 경우가 PE의 경우보다 빠른 시간내에 그리고 동일시간에서 높은 전환율 값을 나타내었으며, 동일한 PE의 경우 분자량이 큰 경우가 낮은 경우보다 더 높은 전환율 값을 나타내었다.

3. 분자량 20 만의 HDPE는 낮은 유화제 농도에서도 그래프트율, 그래프트 효율(GE) 값은 각각 112% 및 95%의 높은 값을 보이고 있다. 유화제의 양이 증가함에 따라 그래프트율, AAm 전환율, 메탄올 분산성 그래프트 폴리머(MDGP)의 생성비율은 다소 증가하고 있으나, GE값, 톨루엔 가용 그래프트 폴리머(TSGP)의 생성비율은 거의 무관하다. PE 전환율은 유화제의 농도에 따라 증가하

고 있으나, IPP의 경우보다는 낮고 PE 2 만의 경우보다는 높다.

BPO의 농도가 증가함에 따라 AAm 전환율, MDGP 생성비율은 증가하고 있으며, GE값, PE 전환율 및 TSGP 생성비율은 약간의 감소를 보이고 있다. 한편 그래프트율은 BPO의 농도에 거의 무관한 값을 나타내고 있다.

4. 분자량 2 만의 HDPE를 AAm의 농도를 변화시키면서 그래프트 중합시키는 경우 AAm 전환율 값은 20 만의 PE 및 20 만의 PP의 경우보다는 낮으나 AAm 농도 증가에 따라 증가하며, MDGP 생성비율 역시 약간의 증가를 보이고 있다. GE값은 AAm 농도 증대에 따라 급격히 증가하고 있으나, 분자량 20 만의 PE보다는 낮은 값을 나타낸다. 또한, 그래프트율은 AAm 농도가 증가함에 따라 농도에 비례하여 직선적으로 증가하고, PE 전환율은 AAm 농도가 증가하더라도 거의 불변하며, TSGP 생성비율은 AAm 농도에 따라 급격히 감소하고 있다.

본 연구는 1993년도 교육부 신소재분야 연구지원(Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials in 1993)에 의해 진행되었으므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. L. Caranaro, B. Chabert, J. Chauchard, and T. Vu-Khanh, *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 1279 (1991).
2. C. C. Ma, C. L. Lee, M. J. Chang, and N. H. Tai, *Polymer Composites*, **13**, 448 (1992).
3. A. Lustiger, *SAMPE J.*, September/October, p. 13, (1984).
4. J. T. Hartness, *SAMPE J.*, September/October, p. 26, (1984).
5. J. T. Hartness, *Nat. SAMPE Tech. Conf.*, **14**, 26 (1982).
6. M. A. Grayson and O. J. Wolf, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **25**, 31 (1987).
7. F. N. Cogswell and M. Hopprich, *Composites*, **14**

- (3), 251 (1983).
8. A. Y. Lou and T. P. Murtha, *J. Compos. Mater.*, **21**, 910 (1987).
9. A. Kell and W. R. Tyson, *J. Mech. Phys. Solids*, **13**, 329 (1969).
10. A. Takaku and R. G. C. Arridge, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **6**, 2037 (1973).
11. M. R. Piggott, *Proc. ICCM4*, 193 (1982).
12. *Idem.*, *Polym. Composites*, **3**, 179 (1982).
13. J. K. Wells and P. W. R. Beaumont, *J. Mater. Sci.*, **20**, 1275 (1985).
14. Fialkov, N. V. Polyakova, N. V. Bondarenko, V. A. Mithailova, B. N. Smirnov, and S. G. Zaikov, *Mekh. Polim(USSR)*, **1**, 158 (1976).
15. D. J. Lind, V. J. Coffey, and J. Hallam, G. B Patent 2005237, (1977) ; *Chem. Abstr.*, **92**, 7538 (1980).
16. L. P. Kobetz, G. M. Gunyaev, and M. A. Kuznetsova, *Aviats Materialy (USSR)*, **2**, 74 (1977).
17. A. Tanaka, et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 2267 (1980).
18. M. Berie, et al., *Fiber Sci. Technol.*, **6**, 47 (1973).
19. G. Riess, et al., *Proceeding of 2nd Carbon Fibers Conf.*, **8** (1974).
20. R. V. Subramanian, et al., *Polym. Eng. Sci.*, **18**, 590 (1978).
21. *Idem.*, *Pure and Appl. Chem.*, **52**, 1929 (1980).
22. A. Benata, et al., 39th Ann. Tech. Conf. SPI., 3 -F (1984).
23. P. E. McMahon, et al., 2nd International SAMPE Conf., June (1982).
24. T. W. Park, J. O. Lee, C. G. Kim, H. H. Cho, and C. K. Moon, *Polymer(Korea)*, **14**, 543 (1990).
25. T. W. Park, J. O. Lee, C. G. Kim, H. H. Cho, and C. K. Moon, *Polymer(Korea)*, **15**, 641 (1991).
26. T. W. Park, J. O. Lee, J. S. Yoon, C. S. Suh, H. H. Cho, and C. K. Moon, *Polymer(Korea)*, **16**, 460 (1992).
27. T. W. Park, J. O. Lee, C. G. Kim, H. H. Cho, and C. K. Moon, *Polymer(Korea)*, **15**, 649 (1991).
28. C. K. Moon, Y. S. Um, H. H. Cho, J. S. Yoon, J. O. Lee, and T. W. Park, *Polymer(Korea)*, **16**, 511 (1992).
29. C. K. Moon, H. H. Cho, J. O. Lee, and T. W. Park, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 561 (1992).
30. C. K. Moon, Y. S. Um, H. H. Cho, J. O. Lee, and T. W. Park, *Polymer(Korea)*, **14**, 630 (1990).
31. W. V. Smith and R. H. Ewart, *J. Chem. Phys.*, **16**, 592 (1948).
32. J. W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci.*, **33**, 487 (1958).
33. V. F. Kurenkov, T. M. Osipova, E. V. Kuznetsov, and V. A. Myagchenkov, *Vylokopol. Soedin. Ser.*, **B20**, 647 (1978).
34. V. Baade and K. H. Reichert, *Eur. Polym. J.*, **20** (5), 505 (1984).
35. K. H. Reichert and W. Baade, *Angew. Macromol. Chem.*, **123/124**, 361 (1984).
36. C. Graillat, C. Pichot, A. Guyot, and M. S. Elaasser, *J. Polym. Sci. part A polym. Chem.*, **24**, 427 (1986).
37. F. Candau, Y. S. Leong, and R. M. Fitch, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **23**, 193 (1985).